Серія ...
Воен...

№ 40.

О СРАВНЕНІИ НѢКОТОРЫХЪ СПОСОБОВЪ ОПРЕДѢЛЕНІЯ ПОДМѢСЕЙ ПОСТОРОННИХЪ ЖИРОВЪ КЪ КОРОВЬЕМУ МАСЛУ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ

Ивана КРЕЧЕВА.

Изъ Гигіенической лабораторіи профессора А. П. Доброславина.

Цензорами диссертаціи по порученію Конференціи были профессоры: Н. В. Соколовъ, И. М. Сорокинъ и приватъ-доцентъ С. В. Шидловскій.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типо-Литографія Мѣсника и Римана. Бассейная ул., № 48.
1890.

Серія диссертацій, допущенныхъ къ защитѣ въ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи въ 1889—1890 академическомъ году.

№ 40.

О СРАВНЕНІИ НѢКОТОРЫХЪ СПОСОБОВЪ ОПРЕДѢЛЕНІЯ ПОДМѢСЕЙ ПОСТОРОННИХЪ ЖИРОВЪ КЪ КОРОВЬЕМУ МАСЛУ.

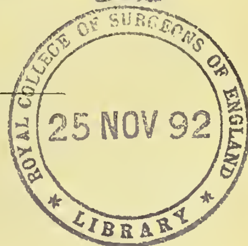
ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ

Ивана КРЕЧЕВА.

Изъ Гигіенической лабораторіи профессора А. П. Доброславина.

Цензорами диссертаціи по порученію Конференціи были профессоры: Н. В. Соколовъ, И. М. Сорокинъ и приватъ-доцентъ С. В. Шидловскій.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типо-Литографія Мѣсника и Римана. Бассейная ул., № 48.
1890.

Докторскую диссертацію лекаря **Ивана Кречева**, подъ заглавіемъ: «*О сравненіи нѣкоторыхъ способовъ опредѣленія подмѣсей постороннихъ жировъ къ коровьему маслу*» печатать разрѣшается съ тѣмъ, чтобы, по отпечатаніи оной, было представлено въ Конференцію Императорской Военно-Медицинской Академіи 500 экземпляровъ ея.

Ученый Секретарь *Насиловъ*.

ОПЕЧАТКИ.

Стр.	*строка*	*вмѣсто*	*слѣдуетъ читать.*
5	12 снизу	съ діаметромъ	діаметромъ
6	3 »	94,3°/o	95,3°/o
21	11 сверху	к. с. NaHo	к. с. NaHO

Подмѣсь постороннихъ жировъ къ коровьему маслу практиковалась съ давнихъ временъ, причемъ до 70-хъ годовъ для подмѣси употреблялись главнымъ образомъ топленый говяжій жиръ, бараній и свиное сало. Разница во вкусѣ и запахѣ коровьяго масла и упомянутыхъ жировъ настолько велика, что даже сравнительно небольшая примѣсь послѣднихъ узнавалась безъ затрудненія, почему подмѣсь коровьяго масла упомянутыми жирами хотя и практиковалась, но не могла имѣть широкихъ размѣровъ, тѣмъ болѣе, что примѣшивать посторонніе жиры можно было только къ топленому коровьему маслу, т. е. къ самому дешевому сорту, что давало мало прибыли. Со времени открытія французскимъ химикомъ Mège-Mouriès способа добыванія олеомаргарина изъ говяжьяго жира фальсификація коровьяго масла достигла большихъ размѣровъ, такъ какъ явилась возможность фальсифицировать болѣе высокіе сорта масла — сметанное и сливочное, причемъ смѣси изъ масла и маргарина составлялись настолько искусно, что ихъ по виду и даже вкусу съ трудомъ можно было отличить отъ натуральнаго масла. Добытый Mège-Mouriès олеомаргаринъ изъ говяжьяго жира послужилъ основаніемъ для приготовленія искусственнаго коровьяго масла и представилъ такимъ образомъ возможность выгодно утилизировать дешевый до того времени продуктъ. Искусственное масло, приготовляемое по способу Mège-Mouriès и, главнымъ образомъ, по видоизмѣненному и усовершенствованному способу Mottá, представляетъ смѣсь изъ 100 фунтовъ олеомаргарина, 14—20 фунтовъ кислаго молока, $2^1/_2$—3 фунтовъ раствора аннато (орлеана), смѣшаннаго предварительно съ $^1/_2$—$^3/_4$ унціи углекислаго натра. Въ новѣйшее время въ фабрикаціи искусственнаго масла допускаются значительныя отступленія отъ способа Mège-Mou-

*

riès. Такъ, въ Петербургѣ, на заводѣ Андерсона (бывшаго Марикса) приготовляютъ два сорта масла—искусственное чухонское масло и искусственное русское. Первое представляетъ смѣсь изъ 55 частей олеомаргарина, 20 ч. коровьяго масла, 16 ч. сливокъ и 9 частей прованскаго или арахиднаго [1]) масла; для цвѣта прибавляется краска. Это отступленіе отъ первоначальнаго способа Mège-Mouriès уже даетъ возможность искусственное масло выдавать за натуральное, такъ какъ приготовленное надлежащимъ образомъ оно по виду и даже по вкусу почти симулируетъ натуральное коровье масло. Но этимъ дѣло не ограничилось; стали поддѣлывать не только натуральное масло, но также и искусственное, приготовляя его изъ плохого сорта говяжьяго жира, подчасъ недоброкачественнаго, и кромѣ того при нѣсколько измѣненныхъ условіяхъ, дающихъ возможность добывать изъ говяжьяго жира бóльшія количества олеомаргарина, но за то болѣе низкаго достоинства. Въ виду значительныхъ размѣровъ, которые приняла фальсификація коровьяго масла, является настоятельная потребность въ способахъ, посредствомъ которыхъ можно было бы натуральное масло отличить отъ искусственнаго.

I.

Методовъ для опредѣленія подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу предложено очень много, причемъ всѣ они могутъ быть подраздѣлены на 2 категоріи: 1) на методы, основанные на физическихъ свойствахъ жировъ и 2) на методы, въ основѣ которыхъ лежитъ опредѣленіе количественнаго состава жировъ химическимъ путемъ. Всѣ методы первой категоріи неточны и въ настоящее время совершенно оставлены, почему и я на провѣркѣ ихъ не останавливался. Методы же второй категоріи болѣе точны и до сихъ поръ примѣняются для опредѣленія подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу.

---

[1]) Изъ сѣмянъ масличнаго земляного орѣха (Arachis hypogaea L.).

Мои изслѣдованія, произведенныя въ гигіенической лабораторіи по предложенію и подъ руководствомъ профессора Доброславина, заключались, во-1-хъ, въ примѣненіи къ нашимъ масламъ нѣкоторыхъ способовъ второй категоріи и, во-2-хъ, въ опредѣленіи, какой способъ окажется наиболѣе простымъ и въ то же время наиболѣе точнымъ для сужденія о количественномъ составѣ жировъ, а также насколько каждымъ способомъ можно опредѣлить подмѣсь постороннихъ жировъ къ коровьему маслу.

Коровье масло и употребляемые для его фальсификаціи жиры состоятъ, главнымъ образомъ, изъ глицеридовъ однихъ и тѣхъ же кислотъ; отличіе ихъ другъ отъ друга заключается только въ количественныхъ отношеніяхъ этихъ глицеридовъ. Поэтому въ опредѣленіи процента подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу и пріобрѣли право гражданства только методы, основанные на количественномъ отношеніи составныхъ частей жировъ; всѣ же методы, основанные на физическихъ свойствахъ жировъ, совершенно основательно оставлены.

Hehner и Angell первые выяснили, что коровье масло по содержанію въ немъ летучихъ кислотъ значительно отличается отъ другихъ жировъ, и на этомъ основали свой методъ. Способъ ихъ состоитъ въ слѣдующемъ. Въ фарфоровой чашкѣ съ діаметромъ въ 5″ нагрѣваютъ на водяной банѣ смѣсь изъ 3—4 грм. высушеннаго и профильтрованнаго жира, 50 к. с. спирта и 1—2 грм. KHO, часто помѣшивая стеклянной палочкой до тѣхъ поръ, пока не получится прозрачный растворъ. Черезъ 5 мин. обыкновенно происходитъ полное омыленіе. По окончаніи омыленія спиртовый мыльный растворъ выпариваютъ до густоты сиропа, остатокъ растворяютъ въ 100—150 к. с. воды и послѣ растворенія его прибавляютъ въ избыткѣ разведенной соляной или сѣрной кислоты. Мыло разложится, причемъ нерастворимыя жирныя кислоты соберутся на поверхности жидкости, которую продолжаютъ нагрѣвать до полнаго ея просвѣтленія (1/2 часа). Затѣмъ при-

готовляютъ изъ плотной бумаги высушенную при 100°, взвѣшенную и потомъ смоченную фильтру, наполняютъ ее до половины водой и сливаютъ въ нее содержимое чашки. Твердыя кислоты промываютъ горячей водой на фильтрѣ до тѣхъ поръ, пока промывная вода не потеряетъ кислую реакцію (что узнается посредствомъ лакмусовой настойки). Охладивъ воронку въ наполненномъ водою стаканѣ, причемъ твердыя кислоты застываютъ, даютъ стечь водѣ, высушиваютъ фильтру въ взвѣшенномъ стаканѣ при 100° и взвѣшиваютъ черезъ 2 часа. Основываясь на своихъ изслѣдованіяхъ, они нашли, что содержаніе твердыхъ кислотъ въ такъ называемыхъ твердыхъ жирахъ колеблется отъ 95,29% до 95,75%, тогда какъ въ коровьемъ маслѣ тѣхъ же кислотъ отъ 85,4% до 87,5%.

Для вычисленія % подмѣси Геннеромъ предложена формула: $X = \frac{(n-87,5)\,100}{8}$, въ которой X—подмѣсь въ процентахъ, n—число, найденное при анализѣ, а знаменатель 8 представляетъ разницу въ содержаніи твердыхъ кислотъ въ жирѣ и маслѣ. Провѣркой этого способа занялись Bell, Kretzschmar, Кулешовъ, Fleischmann, Veith и другіе, причемъ нѣкоторыми изъ нихъ найдено въ несомнѣнно чистомъ коровьемъ маслѣ гораздо больше твердыхъ кислотъ, а именно до 91,1% (Fleischmann и Veith). Въ виду этого за maximum принято 90, соотвѣтственно чему первоначальная формула Геннера замѣнена слѣдующей: $X = \frac{(n-90)\,100}{5,5}$. Способъ этотъ, несмотря на всю раціональность его принципа, оказался на практикѣ непримѣнимымъ, такъ какъ процентное содержаніе твердыхъ кислотъ въ коровьемъ маслѣ подвержено значительнымъ колебаніямъ, а потому и формула, предложенная Геннеромъ для вычисленія % подмѣси твердыхъ жировъ къ коровьему маслу, даетъ большія ошибки. Если сдѣлать смѣси изъ масла, содержащаго 85,5% твердыхъ кислотъ и жира, содержащаго 94,3% этихъ кислотъ, то на 1 грм. смѣси твердыхъ кислотъ прійдется:

при 10% подмѣси жира 86,3

при 20%	подмѣси	жира	87,3
» 30%	»	»	88,3
» 40%	»	»	89,3
» 48%	»	»	90,1

Такимъ образомъ, принимая maximum твердыхъ кислотъ за 90, мы не въ состояніи будемъ открыть до 50% подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу, какъ это видно изъ приведеннаго случая смѣси. Слѣдовательно, смотря по тому, какое число мы примемъ за предѣлъ, мы или не откроемъ дѣйствительныхъ и притомъ значительныхъ примѣсей постороннихъ жировъ, или найдемъ ихъ въ чистомъ коровьемъ маслѣ. Ко всему этому нужно прибавить и неудобство самаго анализа: промывка твердыхъ кислотъ на фильтрѣ и затѣмъ высушиваніе фильтра съ твердыми кислотами до постояннаго вѣса представляютъ значительныя затрудненія.

Несмотря, однако, на неудовлетворительные результаты, полученные способомъ Геннера и Аннеля, принципъ, послужившій основаніемъ этому способу, тѣмъ не менѣе попрежнему остался вѣренъ. Поэтому оставалось только выбрать другой путь, чтобы принципъ этотъ съ пользою могъ быть примѣненъ для опредѣленія количественнаго состава жировъ. И дѣйствительно, въ 1879 году Reichert, воспользовавшись идеей Геннера и Аннеля, основываетъ свой способъ. Способъ его состоитъ въ слѣдующемъ: нагрѣваютъ на водяной банѣ въ колбѣ Эрленмейера (емкостью въ 150 к. с.) 2,5 грм. высушеннаго и профильтрованнаго жира съ 1 грм. ѣдкаго кали и 20 к. с. 80% спирта до тѣхъ поръ, пока полученное при этомъ мыло не превратится въ киселеобразную непѣнящуюся массу. Затѣмъ прибавляютъ въ колбу 50 к. с. воды и мыльный растворъ разлагаютъ 20 к. с. разведенной (1:10) сѣрной кислоты; колбу соединяютъ съ перегоннымъ аппаратомъ и содержимое ея подвергаютъ перегонкѣ, пропуская черезъ жидкость, во избѣжаніе толчковъ, слабую струю воздуха. Дестиллатъ собираютъ въ колбочку, емкостью въ 50 к. с., въ которую вставлена воронка съ смоченной фильтрой для за-

держанія небольшихъ количествъ твердыхъ кислотъ, переходящихъ въ дестиллатъ. Первые 20 к. с. мутнаго дестиллата сливаютъ въ колбу обратно, затѣмъ отгоняютъ точно 50 к. с., прибавляютъ къ дестиллату 4 капли раствора лакмуса и титруютъ децинормальнымъ растворомъ NaHO до появленія неисчезающаго даже послѣ продолжительнаго времени синяго окрашиванія. Сдѣлавъ 13 анализовъ коровьяго масла, Reicher получилъ слѣдующія цифры: 1) 14,50; 2) 14,05; 3) 13,15; 4) 14,30; 5) 14,00; 6) 14,40; 7) 14,00; 8) 13,25; 9) 13,80; 10) 14,95; 11) 14,20; 12) 13,00; 13) 13,40. Изъ этихъ 13 анализовъ онъ выводитъ среднее 13,97 съ вѣроятнымъ колебаніемъ въ ту и другую сторону на 0,45, а круглымъ числомъ принимаетъ среднее число 14±0,45. Анализы другихъ жировъ по этому же способу дали:

1) по Рейхерту:

	NaHO(0,004).
Кокосовое масло.	3,70 куб. с.
Свиное сало	0,30 » »
Рѣпное масло.	0,25 » »

2) по Медикусу и Шееру:

	NaHO(0,004).
Пальмовое масло	0,50 куб. с.
Конжутное »	0,35 » »
Сурѣпное »	0,30 » »
Оливковое »	0,30 » »
Свиной жиръ.	0,20 » »

Сравнивая количество ѣдкой щелочи, идущее на нейтрализацію летучихъ кислотъ въ коровьемъ маслѣ съ таковымъ же, идущимъ на нейтрализацію летучихъ кислотъ въ посторонних жирахъ, видимъ громадную разницу, которая и дала возможность воспользоваться этимъ методомъ для опредѣленія % примѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу.

Рейхертъ считаетъ всякое масло, требующее больше 13 к. с., за настоящее, требующее менѣе 12,5 к. с. за поддѣльное. Для приблизительнаго опредѣленія процентнаго содержанія въ

жировой смѣси коровьяго масла Рейхертъ далъ формулу: B=7,3 (n—0,3), въ которой B обозначаетъ % коровьяго масла, а n израсходованное число куб. сант. щелочи.

Способъ Рейхерта видоизмѣненъ нѣсколько Meissl'емъ, и въ этомъ видѣ примѣняется и въ настоящее время. Meissl отвѣшиваетъ въ Эрленмейеровскую колбу (емкостью въ 300 к. с.) 5 грм. профильтрованнаго жира; для омыленія беретъ 2 грм. KHO и, чтобы уменьшить потерю летучихъ кислотъ вслѣдствіе образованія ими въ присутствіи алкоголя сложныхъ эфировъ, употребляетъ болѣе слабый (70%) спиртъ, котораго приливаетъ 40 к. с. Послѣ того какъ произойдетъ омыленіе, спиртъ выпариваетъ, содержимое колбы доводитъ до киселеобразной консистенціи, послѣ чего колбу вынимаетъ изъ водяной бани, растворяетъ затѣмъ мыло въ 100 к. с. воды, а для разложенія воднаго раствора мыла прибавляетъ 40 к. с. разведенной (1:10) сѣрной кислоты. Для предотвращенія толчковъ и могущаго произойти при этомъ разбрасыванія расплавленныхъ твердыхъ кислотъ, въ перегонную колбу кладетъ нѣсколько кусочковъ пемзы. Отгоняетъ 110 к. с., изъ которыхъ отфильтровываетъ только 100 к. с., титруетъ децинормальнымъ растворомъ ѣдкаго натра и къ полученному числу куб. сант. щелочи прибавляетъ $^1/_{10}$ часть его.

По изслѣдованіямъ Мейсля для нейтрализаціи летучихъ кислотъ 5 грм. жира требуется среднимъ числомъ 28,8 к. с. щелочи; масло, требующее 26 — 27 к. с. считаетъ подозрительнымъ, а менѣе 26 — поддѣльнымъ. Содержаніе масла въ процентахъ Meissl опредѣляетъ по формулѣ, выведенной такимъ же путемъ, какъ и формула Рейхерта, причемъ среднее количество щелочи, идущее на нейтрализацію летучихъ кислотъ, принимаетъ 28,8, почему и получается формула B=3,875 (n—3).

II.

Такъ какъ въ русской литературѣ нѣтъ чиселъ, указывающихъ на количество децинормальнаго раствора ѣдкаго натра, идущаго на нейтрализацію летучихъ кислотъ нашихъ маслъ,

то я занялся, во-1-хъ, полученіемъ этихъ чиселъ, во-2-хъ, задался цѣлью выяснить, насколько способы Рейхерта и Мейсля годны для опредѣленія подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу. Прежде всего нужно было провѣрить самые способы, для чего я составилъ опредѣленныя въ процентномъ отношеніи смѣси масла съ маргариномъ и въ нихъ опредѣлялъ идущее на нейтрализацію летучихъ кислотъ количество щелочи, и добытыя анализомъ цыфры сравнивалъ съ цыфрами, полученными вычисленіемъ. Сперва я приведу результаты своихъ изслѣдованій надъ опредѣленіемъ количества децинормальнаго раствора ѣдкаго натра, пошедшаго на нейтрализацію летучихъ кислотъ чистыхъ маслъ, говяжьяго жира и маргарина, а затѣмъ приведу таблицу найденныхъ цыфръ для смѣсей. Я изслѣдовалъ 11 образцовъ коровьяго масла, изъ которыхъ одинъ былъ приготовленъ мною лично изъ сливокъ.

Такъ какъ способъ Рейхерта и его видоизмѣненіе Meissl'я, какъ видно изъ вышеописаннаго, представляютъ намъ для сужденія о составѣ изслѣдуемаго жира полученное дестилляціей опредѣленное количество летучихъ кислотъ изъ опредѣленной навѣски жира, омыленной и затѣмъ разрушенной опредѣленнымъ количествомъ разведенной сѣрной кислоты, т. е. величину относительную, добытую путемъ чисто эмпирическимъ, то весьма важно, чтобы всѣ манипуляціи производились однообразно, по разъ принятому шаблону, такъ какъ при оцѣнкѣ получаемыхъ результатовъ, какъ это будетъ показано ниже, нѣкоторыя детали играютъ немаловажную роль. Соблюдая идентичность условій, при которыхъ будутъ совершаться опыты, мы такимъ образомъ будемъ постоянно имѣть дѣло съ одними и тѣми же ошибками, которыя, повторяясь въ каждомъ опытѣ въ одномъ и томъ же размѣрѣ, будутъ представлять уже величину всегда болѣе или менѣе опредѣленную, постоянно повторяющуюся во всѣхъ опытахъ, такъ что при оцѣнкѣ получаемыхъ результатовъ ее можно игнорировать и добытыя опытомъ данныя всецѣло относить къ качеству изслѣдуемаго

жира. На этомъ основаніи я укажу на нѣкоторыя видоизмѣненія, введенныя мною въ способъ Рейхертъ-Мейсля:

1) Выпариваніе спиртоваго раствора мыла производилось до превращенія его въ комкообразную почти сухую массу, для чего требовалось на навѣску въ 2,5 грм. жира 3 часа, а на навѣску въ 5 грм. 4 ½ часа.

2) Дестилляція воднаго раствора летучихъ кислотъ, полученнаго послѣ разложенія мыла разведенной сѣрной кислотой, производилась послѣ полнаго его просвѣтлѣнія, для чего въ началѣ дестилляціи жидкость подвергалась въ продолженіе 20 минутъ медленномму кипѣнію, настолько медленному, чтобы образующіеся въ небольшомъ количествѣ пары успѣвали превращаться въ капли въ началѣ холодильника и стекать обратно въ колбу.

3) На полученіе 50 куб. с. дестиллата требовалось 2 часа (считая и 20 м. на предварительное подогрѣваніе), а на 110 к. с.—3 часа (вмѣстѣ съ 20 м. на предв. подогр.).

4) Дестиллатъ собирался въ колбу непосредственно и затѣмъ профильтровывался чрезъ предварительно смоченный фильтръ. Ниже я объясню причину, заставившую меня придерживаться указанныхъ измѣненій.

Способъ Рейхерта.				**Способъ Мейсля.**			
Названіе масла.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHo(0,004), пошедшихъ на насыщеніе летучихъ кислотъ.	**Названіе масла.**	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHo(0,004), пошедшихъ на нейтрализацію летуч. кисл.
Масло сливочное приготовленное мною лично.	1	2,5 грм.	13,6	Масло сливочное приготовленное мною лично.	1	5,0 грм.	28,2
	2	—	13,61		2	—	28,28
	3	—	13,56		3	—	28,13
	4	—	13,65		4	—	28,23
	среднее.	2,5 грм.	13,62		среднее.	5,0 грм.	28,21

Способъ Рейхерта.				Способъ Мейсля.			
Названіе масла.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHo (0,004), пошедшихъ на насыщеніе летучихъ кислотъ.	Названіе масла.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHo (0,004), пошедшихъ на насыщеніе летучихъ кислотъ.
Масло сливочное Петербургской губерніи.	1	2,5 грм.	13,73	Масло сливочное Петербургской губерніи.	1	5,0 грм.	28,6
	2	—	13,63		2	—	28,67
	3	—	13,71		3	—	28,53
	4	—	13,67		4	—	28,62
	среднее.	2,5 грм.	13,69		среднее.	5,0 грм.	28,6
Ярославское голштинское изъ холодныхъ сливокъ.	1	2,5 грм.	12,24	Ярославское голштинское изъ холодныхъ сливокъ.	1	5,0 грм.	25,63
	2	—	12,23		2	—	25,69
	3	—	12,27		3	—	25,6
	4	—	12,22		4	—	25,61
	среднее.	2,5 грм.	12,24		среднее.	5,0 грм.	25,64
Вологодское голштинское изъ подогрѣтыхъ сливокъ.	1	2,5 грм.	13,65	Вологодское голштинское изъ подогрѣтыхъ сливокъ.	1	5,0 грм.	28,31
	2	—	13,62		2	—	28,28
	3	—	13,60		3	—	28,27
	4	—	13,66		4	—	28,38
	среднее.	2,5 грм.	13,63		среднее.	5,0 грм.	28,31
Финляндское сливочное.	1	2,5 грм.	14,26	Финляндское сливочное.	1	5,0 грм.	29,75
	2	—	14,23		2	—	29,8
	3	—	14,29		3	—	29,73
	4	—	14,27		4	—	29,84
	среднее.	2,5 грм.	14,26		среднее.	5,0 грм.	29,78

Способъ Рейхерта.				Способъ Мейсля.			
Названіе масла.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHo (0,004), пошедшихъ на насыщеніе летучихъ кислотъ.	Названіе масла.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHo (0,004), пошедшихъ на насыщеніе летучихъ кислотъ.
Вологодское голштинское изъ холодныхъ сливокъ.	1	2,5 грм.	13,9	Вологодское голштинское изъ холодныхъ сливокъ.	1	5,0 грм.	28,83
	2	—	13,95		2	—	28,79
	3	—	13,88		3	—	29,04
	4	—	13,86		4	—	28,87
	среднее.	2,5 грм.	13,9		среднее.	5,0 грм.	28,88
Финляндское сметанное.	1	2,5 грм.	14,05	Финляндское сметанное.	1	5,0 грм.	29,22
	2	—	13,98		2	—	29,28
	3	—	14,0		3	—	29,16
	4	—	13,97		4	—	29,23
	среднее.	2,5 грм.	14,0		среднее.	5,0 грм.	29,22
Эстляндское сливочное.	1	2,5 грм.	12,7	Эстляндское сливочное.	1	5,0 грм.	26,47
	2	—	12,73		2	—	26,41
	3	—	12,76		3	—	26,52
	4	—	12,66		4	—	26,5
	среднее.	2,5 грм.	12,71		среднее.	5,0 грм.	26,48
Новгородское сметанное.	1	2,5 грм.	13,33	Новгородское сметанное.	1	5,0 грм.	27,81
	2	—	13,28		2	—	27,79
	3	—	13,37		3	—	27,7
	4	—	13,3		4	—	27,71
	среднее.	2,5 грм.	13,32		среднее.	5,0 грм.	27,75

Способъ Рейхерта.				Способъ Мейсля.			
Названіе масла.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHo(0,004), пошедшихъ на насыщеніе летучихъ кислотъ.	Названіе масла.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHo(0,004), пошедшихъ на насыщеніе летучихъ кислотъ.
Новгородское сливочное.	1	2,5 грм.	13,36	Новгородское сливочное.	1	5,0 грм.	27,85
	2	—	13,44		2	—	27,83
	3	—	13,41		3	—	27,79
	4	—	13,35		4	—	27,96
	среднее.	2,5 грм.	13,39		среднее.	5,0 грм.	27,86
Тверское сметанное.	1	2,5 грм.	13,67	Тверское сметанное.	1	5,0 грм.	28,4
	2	—	13,63		2	—	28,43
	3	—	13,7		3	—	28,35
	4	—	13,61		4	—	28,41
	среднее.	2,5 грм.	13,65		среднее.	5,0 грм.	28,4
Среднее изъ всѣхъ анализовъ коровьяго масла.		2,5 грм.	13,47	Среднее изъ всѣхъ анализовъ коровьяго масла.		5,0 грм.	28,1
Олеомаргаринъ.	1	2,5	0,26	Олеомаргаринъ.	1	5,0 грм.	0,52
	2	—	0,25		2	—	0,53
	3	—	0,24		3	—	0,51
	4	—	0,25		4	—	0,53
	среднее.	2,5	0,25		среднее.	5,0 грм.	0,52

Способъ Рейхерта				Способъ Мейсля.			
Названiе масла.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHO (0,004), пошедшихъ на насыщенiе летучихъ кислотъ.	Названiе масла.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHO (0,004), пошедшихъ на насыщенiе летучихъ кислотъ.
Говяжiй жиръ.	1	2,5	0,31	Говяжiй жиръ.	1	5,0	0,63
	2	—	0,29		2	—	0,61
	3	—	0,30		3	—	0,62
	4	—	0,30		4	—	0,61
	среднее.	2,5	0,30		среднее.	5,0 грм.	0,62

Сравнивая среднее количество децинормальнаго раствора NaHo, идущаго на нейтрализацiю летучихъ кислотъ 2,5 грм. нашихъ маслъ съ полученнымъ Рейхертомъ, находимъ, что среднее число для нашихъ маслъ, нѣсколько ниже, а потому и формула, предложенная Рейхертомъ для опредѣленiя % подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу должна быть измѣнена въ слѣдующую:

$$(13,47-0,25):(13,47-n)=100:X; X=7,564(13,47-n).$$

$$(28,1-0.52):(28,1-n)=100:X; X=3,626(28,1-n).$$

Теперь приведу результаты анализовъ со смѣсями коровьяго масла съ маргариномъ съ цѣлью выяснить точность самыхъ методовъ.

Изъ приведенныхъ таблицъ видно, что количества децинормальнаго раствора NaHO, полученныя анализомъ, почти равняются количествамъ, полученнымъ посредствомъ вычисленiя, а это служитъ доказательствомъ, что способъ Рейхерта и его видоизмѣненiе Мейсля могутъ считатся вѣрными, если при производствѣ анализовъ будетъ соблюдаться строгая идентичность всѣхъ условiй, при которыхъ дѣлаются анализы.

Теперь является вопросъ, насколько эти способы пригодны

СПОСОБЪ РЕЙХЕРТА.

% примѣси олеомаргарина къ коровьему маслу.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число к. с. NaHO (0,004), полученное анализомъ.	Среднее.	Число к. с. NaHo, полученное вычисленіемъ.	Разница.
Къ Ярославскому маслу. 10%	1	2,5 грм.	11,06	11,09	11,04	+ 0,05
	2	—	11,12			
20%	1	2,5 грм.	9,84	9,87	9,84	+ 0,03
	2	—	9,9			
30%	1	2,5 грм.	8,66	8,68	8,64	+ 0,04
	2	—	8,7			
40%	1	2,5 грм.	7,47	7,48	7,44	+ 0,04
	2	—	7,5			
50%	1	2,5 грм.	6,2	6,19	6,24	— 0,05
	2	—	6,18			

СПОСОБЪ МЕЙСЛЯ.

% примѣси олеомаргарина къ коровьему маслу.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число к. с. NaHO (0,004), полученное анализомъ.	Среднее.	Число к. с. NaHO (0,004), полученное вычисленіемъ.	Разница.
Къ Ярославскому маслу. 10%	1	5,0 грм.	23,15	23,18	23,13	+ 0,05
	2	—	23,21			
20%	1	5,0 грм.	20,67	20,69	20,62	+ 0,07
	2	—	20,71			
30%	1	5,0 грм.	18,16	18,12	18,10	+ 0,02
	2	—	18,07			
40%	1	5,0 грм.	15,55	15,54	15,59	— 0,05
	2	—	15,53			
50%	1	5,0 грм.	13,03	13,09	13,08	— 0,02
	2	—	13,09			

му изъ подогрѣтыхъ сливокъ маслу 10%	2	—	12,27	12,32	12,29	+0,3	му изъ подогрѣтыхъ сливокъ, маслу 10%.	2	—	25,58	25,53	25,52	—0,01
	3	—	12,35					3	—	25,45			
20%	1	2,5 гр.	10,98				20%	1	5,0 гр.	22,69			
	2	—	10,97	10,99	10,95	+0,4		2	—	22,71	22,71	22,75	—0,04
	3	—	11,02					3	—	22,73			
30%.	1	2,5 гр.	9,52				30%	1	5,0 гр.	19,93			
	2	—	9,58	9,55	9,61	—0,06		2	—	19,98	19,98	19,97	+0,01
	3	—	9,56					2	—	20,02			
40%	1	2,5 гр.	8,3				40%	1	5,0 гр.	17,23			
	2	—	8,25	8,26	8,28	—0,02		2	—	17,19	17,22	17,19	+0,03
	3	—	8,23					3	—	17,25			
50%	1	2,5 гр.	7,02				50%	1	5,0 гр.	14,46			
	2	—	7,04	7,05	7,04	+0,01		2	—	14,44	14,46	14,42	+0,04
	3	—	7,09					3	—	14,48			
Къ Финляндскому сливочному маслу 10%.	1	2,5 гр.	12,87				Къ Финляндскому сливочному маслу 10%.	1	5,0 гр.	26,8			
	2	—	12,83	12,84	12,86	—0,02		2	—	26,89	26,85	26,85	+0
	3	—	12,83					3	—	26,87			

СПОСОБЪ РЕЙХЕРТА.							СПОСОБЪ МЕЙСЛЯ.						
% примѣси олеомаргарина къ коровьему маслу.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число к. с. NaHO (0,004) полученныхъ анализовъ.	Среднее.	Число к. с. NaHO (0,004), полученныхъ вычисленіемъ.	разница.	% примѣси олеомаргарита къ коровьему маслу.	Число анализовъ.	Навѣски.	Число к. с. NaHO (0,004) полученныхъ анализомъ.	Среднее.	Число к. с. NaHO (0,004), полученныхъ вычисленіемъ.	Разница.
20%	1	2,5 гр.	11,43	11,4	11,46	—0,06	20%	1	5,0 гр.	23,96	23,95	23,93	+0,02
	2	—	11,39					2	—	24,0			
	3	—	11,38					3	—	23,89			
30%	1	2,5 гр.	10,11	10,07	10,06	+0,01	30%	1	5,0 гр.	20,95	21,01	21,0	+0,01
	2	—	10,09					2	—	21,02			
	3	—	10,01					3	—	21,06			
40%	1	2,5 гр.	8,63	8,62	8,66	—0,04	40%	1	5,0 гр.	18,14	18,11	18,08	+0,03
	2	—	8,64					2	—	18,12			
	3	—	8,6					3	—	18,08			
50%	1	2,5 гр.	7,28	7,29	7,26	+0,03	50%	1	5,0 гр.	15,13	15,13	15,15	—0,02
	2	—	7,32					2	—	15,09			

для опредѣленія подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу, какой % подмѣси можетъ быть не узнанъ, руководствуясь предложенными формулами. Если мы подставимъ въ формулы величины, выражающія самое большое и самое меньшее количество летучихъ кислотъ, то получимъ предѣлы ошибокъ для этихъ формулъ.

Колебанія для формулы Рейхерта:

$$\left.\begin{array}{l}(13{,}47-0{,}25):(13{,}47-12{,}24)=100:x\\ x=\frac{(13{,}47-12{,}24)\ 100}{13{,}47-0{,}25}=7{,}564\ .\ 1{,}23=9{,}3\%\\ (13{,}47-0{,}25):(13{,}47-14{,}26)=100:x\\ x=\frac{(13{,}47-14{,}26)\ 100}{13{,}47-0{,}25}=7{,}564.-0{,}79=-6{,}0\%\end{array}\right\}\ 15{,}3\%$$

Колебанія для формулы Мейсля:

$$\left.\begin{array}{l}(28{,}1-0{,}52):(28{,}1-25{,}64)=100:x\\ x=\frac{(28{,}1-25{,}64)\ 100}{28{,}1-0{,}52}=3{,}626\ .\ 2{,}46=9{,}0\%\\ (28{,}1-0{,}52):(28{,}1-29{,}78)=100:x\\ x=\frac{(28{,}1-29{,}78)\ 100}{28{,}1-0{,}52}=3{,}626.-1{,}68=-6{,}1\%\end{array}\right\}\ 15{,}1\%$$

Слѣдовательно, изъ приведенныхъ данныхъ видно, что какъ способомъ Рейхерта, такъ и его видоизмѣненіемъ Мейсля примѣсь къ коровьему маслу до 15% олеомаргарина не можетъ быть узнана.

Провѣркой предложенныхъ способовъ занимались Sendtner, Raumer, Medicus и Scherer, Legler и др. и, несмотря на сдѣланныя противъ нихъ въ новѣйшее время возраженія (Vollny, Mansfeld), признали ихъ довольно удовлетворительными.

Я приведу здѣсь сдѣланныя Vollny возраженія, такъ какъ нѣкоторыя изъ нихъ дали мнѣ основаніе видоизмѣнить нѣсколько способы Рейхерта и Мейсля.

Vollny привелъ 5 возраженій, говорящихъ за непригодность на практикѣ способа Рейхертъ-Мейсля.

1) Поглощеніе CO_2 при омыленіи (+10%)

2) Потеря летучихъ кислотъ, происходящая при омыленіи вслѣдствіе образованія ими въ присутствіи алкоголя сложныхъ эфировъ (—8%)

*

3) Потеря летучихъ кислотъ, происходящая при дестилляціи, по той-же самой причинѣ (—3%)

4) Вслѣдствіе перехода твердыхъ кислотъ въ дестиллатъ при дестилляціи (наростаніе до 30%)

5) Вслѣдствіе разницы во времени и въ формѣ и величинѣ сосуда при дестилляціи.

Sendtner, провѣрявшій способъ Рейхертъ-Мейсля и сравнившій его съ модификаціей Vollny, не наталкивался на указываемыя Vollny ошибки, а потому считаетъ ихъ сильно преувеличенными. Нѣкоторыя изъ вышеприведенныхъ возраженій оказались по изслѣдованіямъ Raumer'а и Sendtner'а совершенно несостоятельными, значеніе же другихъ уменьшено. Такъ, напр., поглощеніе CO_2 во время омыленія жира въ колбахъ и образованія углекислаго кали, изъ котораго при дестилляціи переходитъ въ дестиллатъ вмѣстѣ съ летучими кислотами CO_2, или совершенно не происходитъ, или, если и происходитъ, то такая ничтожная часть, которая не можетъ быть принимаема въ разсчетъ, такъ какъ находится въ предѣлахъ допускаемыхъ ошибокъ. Такое ничтожное поглощеніе CO_2 спиртовымъ растворомъ KHO во время омыленія жира Raumer объясняетъ тѣмъ, что большая часть KHO связывается съ жирными кислотами, свободная же часть KHO, неучавствующая въ омыленіи жира, вначалѣ изолируется отъ дѣйствія CO_2 получающимися при выпариваніи парами алкоголя, а позже—образовавшимся мыломъ, которое, такъ сказать, заключаетъ ее въ себя.

Для выясненія вопроса, происходитъ ли окисляемость раствора KHO во время омыленія съ образованіемъ углекислаго кали, которое затѣмъ во время перегона можетъ разлагаться съ образованіемъ CO_2, причемъ послѣдняя могла бы переходить съ летучими кислотами въ дестиллатъ и увеличивать количество потребнаго для нейтрализаціи летучихъ кислотъ $^1/_{10}$ NaHO,—Raumer сдѣлалъ слѣдующіе опыты. Омылялъ жиры въ колбахъ и чашкахъ (причемъ для полнаго омыленія жира въ колбѣ требовалось 4 часа, въ фарфоровой же чашкѣ

30—40 мин.) и количество NaHO, идущее на насыщеніе летучихъ кислотъ одной и той-же навѣски жира, омыленнаго въ колбѣ и чашкѣ, было одно и то же, несмотря на то, что для омыленія въ колбѣ требовалось 4 часа, тогда какъ въ чашкѣ оно происходило черезъ 30—40 м. Объясненіе этого Raumer'омъ приведено выше. За то послѣ совершившагося омыленія дальнѣйшее дѣйствіе тепла производитъ уже разложеніе жировыхъ кислотъ въ присутствіи избытка KHO. Привожу цифры сдѣланныхъ въ этомъ направленіи Raumer'омъ опытовъ.

Колба:	к. с. NaHo (0,004)
1) Тотчасъ послѣ омыленія, на что требовалось $4^1/_2$ ч.	31,24
2) Спустя 14 часовъ послѣ совершившагося омыленія, причемъ колба была подвержена въ этотъ промежутокъ времени дѣйствію t° 95°	37,62
3) При тѣхъ-же условіяхъ, только 24 ч.	40,16
Фарфорорая чашка:	
1) Тотчасъ послѣ омыленія, на что требовалось 30—40 мин.	30,8
2) Черезъ 12 часовъ	38,5
3) Черезъ 29 часовъ	47,5

Второе возраженіе Vollny—что вслѣдствіе оставшейся невыпаренной части алкоголя послѣ омыленія жира летучія кислоты во время дестилляціи образуютъ сложные эфиры, вслѣдствіе чего получается нѣкоторая потеря ихъ,—заслуживаетъ вниманія, такъ какъ можетъ влiять на полученные результаты, а потому я въ своихъ анализахъ доводилъ выпариваніе мыльнаго раствора до болѣе плотной и притомъ всегда однообразной консистенціи сравнительно съ той, до которой доводилъ его Рейхертъ.

Третье возраженіе Vollny, гдѣ онъ говоритъ, что вслѣдствіе перебрасыванія твертыхъ кислотъ въ дестиллатъ во время дестилляціи, могутъ увеличиться полученныя анализомъ данныя на 30°/о, слишкомъ преувеличено. Дѣло въ томъ, что хотя во время дестилляціи часть твердыхъ кислотъ всегда

переходитъ въ дестиллатъ, но количество ихъ, при соблюденіи нѣкоторыхъ предосторожностей, можетъ быть сведено до ничего незначущаго минимума; если къ этому прибавить, что дестиллатъ передъ титрованіемъ фильтруется, то станетъ очевиднымъ, что это возраженіе Vollny не выдерживаетъ критики.

Четвертое возраженіе, что время, необходимое для отгона 50 и 110 к. с. дестиллата, вліяетъ на получаемые анализомъ результаты, вполнѣ подтверждается и можетъ обусловить разницу до 5%.

Я нѣсколько остановлюсь на разборѣ причинъ, обусловливающихъ разницу въ получаемыхъ результатахъ, такъ какъ употребляемое мною предварительное передъ дестилляціей медленное кипѣніе содержимаго колбы было предпринято съ цѣлью полученія по возможности прозрачнаго дестиллата, начиная съ первыхъ же порцій, чтобы такимъ образомъ устранить наростаніе идущей на насыщеніе летучихъ кислотъ щелочи. По раствореніи мыла въ водѣ и по разложеніи воднаго мыльнаго раствора прилитой разведенной сѣрной кислотой, получается мутный слой жидкости, содержащей въ растворѣ летучія кислоты. Мутность жидкости держится также и въ началѣ дестилляціи, приблизительно около 20 минутъ, въ продолженіе которыхъ она постепенно исчезаетъ; съ этимъ находится въ связи и то обстоятельство, что первыя порціи дестиллата также мутны; по проясненіи же жидкости и дестиллатъ начинаетъ получаться прозрачнымъ. Очевидно, что муть первыхъ порцій дестиллата обусловливается присутствіемъ мути въ подвергаемой перегону жидкости. Такъ какъ прозрачный дестиллатъ получался только послѣ просвѣтленія подвергаемой перегону жидкости, то я и примѣнилъ предварительное согрѣваніе содержимаго до полнаго его просвѣтленія и затѣмъ ужъ начиналъ дестилляцію, для чего требовалось въ началѣ дестилляціи установить пламя газовой горѣлки такъ, чтобы довести жидкость только до закипанія и не давать такимъ образомъ получаться большому количеству паровъ; небольшое же количество образующихся при этомъ паровъ успѣваетъ

охладиться въ верхнемъ концѣ холодильника и въ видѣ капель стечь обратно въ колбу. Муть какъ въ жидкости, получающейся послѣ разложенія воднаго раствора мыла сѣрной кислотой, такъ и въ первыхъ порціяхъ дестиллата, какъ мнѣ кажется, обусловливается главнымъ образомъ олеиновой кислотой, часть которой, въ силу жидкаго ея состоянія, очень легко суспендируетъ въ водѣ. Находясь въ суспендированномъ видѣ мельчайшія частицы олеиновой кислоты по своей легкости перелетаютъ вмѣстѣ съ парами въ дестиллатъ. Поэтому, только съ просвѣтленіемъ содержимаго, т. е. послѣ того, какъ всѣ мельчайшія частицы соединятся и всплывутъ на поверхность, условія для перехода ихъ въ дестиллатъ устраняются. Для подтвержденія этого я дѣлалъ такой опытъ: 200 куб. сант. дестиллированной воды сильно взбалтывалъ съ одной каплей олеиновой кислоты, причемъ получалась довольно мутная жидкость, которую я и подвергалъ дестилляціи: дестиллатъ получался всегда мутнымъ, хотя и не въ такой степени, какъ перегонная жидкость. Кромѣ неудобства, вслѣдствіе полученія первыхъ порцій дестиллата мутными, въ томъ смыслѣ, что на нѣкоторое время приходится прекращать дестилляцію и давать остывать содержимому съ цѣлью избѣжанія потери летучихъ кислотъ при разобщеніи холодильника съ колбой, главное заключается въ томъ, что муть осѣдаетъ на стѣнкахъ холодильника, образуя налетъ и даже пленки, и благодаря этому послѣдующіе пары уже совершенно просвѣтленнаго содержимаго колбы, приходя въ соприкосновеніе съ налетомъ, продолжаютъ нѣкоторое время давать мутный дестиллатъ. Поэтому, для полученія прозрачнаго дестиллата важно, чтобы холодильникъ постоянно оставался свободнымъ отъ налета, что вполнѣ достигается предварительнымъ согрѣваніемъ подвергаемой перегону жидкости до просвѣтленія ея.

Пятое возраженіе Vollny, что во время омыленія жировъ часть летучихъ кислотъ теряется вслѣдствіе образованія ими въ присутствіи алкоголя сложныхъ эфировъ, заслуживаетъ особеннаго вниманія, такъ какъ, смотря по качеству изслѣ-

дуемаго жира, количество образующихся сложныхъ эфировъ неодинаково. Съ этой цѣлью еще Meissl сдѣлалъ попытку по возможности уменьшить этерификацію летучихъ кислотъ, для чего и употреблялъ при омыленіи жира болѣе слабый—70°/₀ спиртъ; но этимъ все-таки только уменьшалась этерификація.

Съ цѣлью вполнѣ устранить потерю летучихъ кислотъ, я примѣнилъ при омыленіи жировъ холодильникъ Сокслета. Кромѣ того, такъ какъ скорость омыленія зависитъ отъ крѣпости спирта, то мнѣ, благодаря примѣненію холодильника, возможно было употреблять болѣе крѣпкій спиртъ, нисколько не опасаясь при этомъ потери не только паровъ алкоголя, но и образующихся при этомъ сложныхъ эфировъ. На этомъ основаніи я нѣсколько модифицировалъ способъ Рейхерта и его видоизмѣненіе Мейсля и по своей модификаціи продѣлалъ рядъ анализовъ, какъ съ чистыми маслами, такъ и со смѣсями масла съ маргариномъ.

Предлагаемая мною модификація состоитъ въ слѣдующемъ: отвѣшивается въ Эрленмейеровскую колбу 2,5 или 5,0 грм. очищеннаго изслѣдуемаго жира, затѣмъ приливается 20 или 40 к. сант. приготовленнаго мною раствора KHO [1]), послѣ чего колба немедленно соединялась съ холодильникомъ Сокслета и погружалась въ кипящую водяную баню на $^1/_2$ часа; по прошествіи этого срока омыленіе можно было считать оконченнымъ, колба разобщалась съ холодильникомъ и затѣмъ для выпариванія алкоголя оставлялась въ водяной банѣ еще на $^1/_2$ часа или на $^3/_4$ ч., смотря по количеству взятаго для омыленія жира раствора KHO; въ упомянутый промежутокъ времени весь алкоголь выпаривался и спиртовый растворъ мыла превращался въ сухую пѣнистую массу. Далѣе, колба вынималась изъ водяной бани, мыло растворялось въ 50 или въ 100 к. с. воды, полученный мыльный растворъ разлагался 20 к. с. или 40 к. с. разведенной сѣрной кислоты (1:10), причемъ получалась мутная молочнаго цвѣта жидкость съ пла-

---

[1]) На 100 к. с. 95° спирта 5 грм. KHO.

вающими на поверхности ея комками твердыхъ кислотъ; затѣмъ колба немедленно соединялась съ холодильникомъ и въ продолженіе 20 минутъ подвергалась предварительному нагрѣванію до просвѣтленія ея содержимаго, послѣ чего производилась дестилляція, причемъ для полученія 50 к. с. дестиллата требовалось 1 часъ 40 минутъ, а для полученія 110 к. с. дестиллата—2 часа 40 минутъ, такъ что вмѣстѣ съ временемъ, идущимъ на просвѣтленіе подвергаемой перегону жидкости, на полученіе первой порціи требовалось 2 часа, а на полученіе второй порціи 3 часа. Представляю результаты анализовъ съ чистыми маслами и затѣмъ со смѣсями коровьяго масла съ олеомаргариномъ.

Способъ Рейхерта съ примѣненіемъ холодильника и раствора КНО, приготовленнаго на 95° спиртѣ.				**Способъ Мейсля** съ примѣненіемъ холодильника и растворамъ КНО, приготовленнаго на 95° спиртѣ.			
Названіе масла.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число к. с. NaHO (0,004), пошедшихъ на насыщеніе летучихъ кислотъ.	**Названіе масла.**	Число анализовъ.	Навѣска.	Число к. с. NaHO (0,004), пошедшихъ на насыщеніе летучихъ кислотъ.
Масло сливочное приготовленное мною лично.	1	2,5 грм.	14,14	Масло сливочное приготовленное мною лично.	1	5,0 грм.	29,44
	2	—	14,18		2	—	29,48
	3	—	14,09		3	—	29,41
	4	—	14,22		4	—	29,46
	Среднее	2,5 грм	14,16		Среднее	5,0 грм.	29,45
Масло сливочное Петербургской губ.	1	2,5 грм	14,41	Масло сливочное Петербургской губ.	1	5,0 грм.	29,60
	2	—	14,46		2	—	29,65
	3	—	14,36		3	—	29,54
	4	—	14,38		4	—	29,67
	Среднее	2,5 грм.	14,40		Среднее	5,0 грм.	29,61

Способъ Рейхерта съ примѣненіемъ холодильника и раствора КНО, приготовленнаго на 95° спирѣ.				Способъ Мейсля. съ примѣненіемъ холодильника и раствора КНО, приготовленномъ на 95° спиртѣ.			
Названіе масла.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHO (0,004), пошедшихъ на насыщеніе летучихъ кислотъ.	Названіе масла.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHO (0,004), пошедшихъ на насыщеніе летучихъ кислотъ.
Ярославское голштинское изъ холодныхъ сливокъ.	1	2,5 грм.	12,64	Ярославское голштинское изъ холодныхъ сливокъ.	1	5,0 грм.	26,69
	2	—	12,72		2	—	26,67
	3	—	12,74		3	—	26,63
	4	—	12,69		4	—	26,65
	среднее.	2,5 грм.	12,7		среднее.	5,0 грм.	26,66
Вологодское голштинское изъ подогрѣтыхъ сливокъ.	1	2,5 грм.	14,25	Вологодское голштинское изъ подогрѣтыхъ сливокъ.	1	5,0 грм.	29,80
	2	—	14,27		2	—	29,77
	3	—	14,28		3	—	29,74
	4	—	14,32		4	—	29,78
	среднее.	2,5 грм.	14,28		среднее.	5,0 грм,	29,77
Финлядское сливочное.	1	2,5 грм.	15,19	Финляндское сливочное.	1	5,0 грм.	31,6
	2	—	15,15		2	—	31,52
	3	—	15,24		3	—	31,53
	4	—	15,23		4	—	31,58
	среднее.	2,5 грм.	15,2		среднее.	5,0 грм.	31,56
Вологодское голштинское изъ холодныхъ сливокъ.	1	2,5 грм.	14,5	Вологодское голштинское изъ холодныхъ сливокъ.	1	5,0 грм.	30,15
	2	—	14,53		2	—	30,09
	3	—	14,55		3	—	30,14
	4	—	14,49		4	—	30,21
	среднее.	2,5 грм.	14,52		среднее.	5,0 грм.	30,15

Способъ Рейхерта.

съ примѣненіемъ холодильника и раствора КНО, приготовленнаго на 95° спиртѣ.

Названіе масла.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHO (0,004), пошедшихъ на насыщеніе летучихъ кислотъ.
Финляндское сметанное.	1	2,5 грм.	14,78
	2	—	14,82
	3	—	14,76
	4	—	14,86
	среднее.	2,5 грм.	14,8
Эстляндское сливочное.	1	2.5 грм.	13,12
	2	—	13,11
	3	—	13,08
	4	—	13,14
	среднее.	2,5 грм.	13,11
Новгородское сметанное.	1	2,5 грм.	13,87
	2	—	13,91
	3	—	13,82
	4	—	13,89
	среднее	2,5 грм.	13,87
Новгородское сливочное.	1	2,5 грм.	13,94
	2	—	14,0
	3	—	13,89
	4	—	13,93
	среднее.	2,5 грм.	13,94

Способъ Мейсля.

съ примѣненіемъ холодильника и раствора КНО, приготовленнаго на 95° спиртѣ.

Названіе масла.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHO (0,004), пошедшихъ на насыщеніе летучихъ кислотъ.
Финляндское сметанное.	1	5,0 грм.	30,78
	2	—	30,81
	3	—	30,84
	4	—	30,72
	среднее.	5,0 грм.	30,79
Эстляндское сливочное.	1	5,0 грм.	27,4
	2	—	27,37
	3	—	27,46
	4	—	27,36
	среднее.	5,0 грм.	27,4
Новгородское сметанное	1	5,0 грм.	28,94
	2	—	28,92
	3	—	28,90
	4	—	28,86
	среднее.	5,0 грм.	28,91
Новгородское сливочное.	1	5,0 грм.	29,0
	2	—	29,06
	3	—	28,96
	4	—	28,98
	среднее.	5.0 грм.	29,0

Способъ Рейхерта. съ примѣненіемъ холодильника и раствора КНО, приготовленнаго на 95° спиртѣ.				**Способъ Мейсля.** съ примѣненіемъ холодильника и раствора КНО, приготовленнаго на 95° спиртѣ.			
Названіе масла.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHO (0,004), пошедшихъ на насыщеніе летучихъ кислотъ.	**Названіе масла.**	Число анализовъ.	Навѣска.	Число куб. сант. NaHO (0,004), пошедшихъ на насыщеніе летучихъ кислотъ.
Тверское сметанное.	1	2,5 грм.	14,31	Тверскае сметанное.	1	5,0 грм.	29,68
	2	—	14,37		2	—	29,63
	3	—	14,29		3	—	29,60
	4	—	14,33		4	—	29,71
	среднее.	2,5 грм.	14,32		среднее.	5,0 грм.	29,66
Среднее изъ всѣхъ анализовъ коровьяго масла.		2,5 грм.	14,12	Среднее изъ всѣхъ анализовъ коровьяго масла.		5,0 грм.	29,45
Олеомаргаринъ.	1	2,5 грм.	0,30	Олеомаргаринъ.	1	5,0 грм.	0,62
	2	—	0,31		2	—	0,64
	3	—	0,29		3	—	0,60
	4	—	0,31		4	—	0,61
	среднее.	2,5 грм.	0,30		среднее.	5,0 грм.	0,62
Говяжій жиръ.	1	2,5 грм.	0,36	Говяжій жиръ.	1	5,0 грм.	0,73
	2	—	0,35		2	—	0,71
	3	—	0,36		3	—	0,74
	4	—	0,33		4	—	0,70
	среднее.	2,5 грм.	0,35		среднее.	5,0 грм.	0,72

Сообразно съ полученными средними величинами, выражающими содержаніе летучихъ кислотъ, и формулы для опредѣленія $^0/_0$ подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу будутъ слѣдующія:

I $x = 7{,}236\ (14{,}12 - n)$, гдѣ x выражаетъ % примѣси постороннихъ жировъ (маргарина) къ коровьему маслу, а n — количество раствора NaHO, найденное при анализѣ. (Вычисленіе % подмѣси маргарина по формулѣ Рейхерта).

II $x = 3{,}468\ (29{,}45 - n)$, гдѣ подъ x и n разумѣется тоже, что и въ предъидущемъ. (Вычисленіе % подмѣси маргарина по формулѣ Meissl'я). Съ цѣлью провѣрить точность измѣненныхъ мною способа Рейхерта и его видоизмѣненія Мейсля я сдѣлалъ рядъ анализовъ со смѣсями коровьяго масла съ олеомаргариномъ.

Представляю результаты этихъ анализовъ.

Изъ приведенныхъ анализовъ со смѣсями коровьяго масла съ олеомаргариномъ видно, что измѣненія, введенныя мною въ способъ Рейхерта и видоизмѣненіе его Мейсля, и состоящія въ примѣненіи холодильника при омыленіи жировъ и замѣнѣ спирта, употребляемаго Рейхертомъ и Мейслемъ (80% и 70%), болѣе крѣпкимъ—95%, нисколько не отражаются на точности самаго метода.

Теперь на основаніи среднихъ цыфръ децинормальнаго раствора NaHO, полученныхъ для маслъ и олеомаргарина по измѣненному мною способу Рейхерта и видоизмѣненію его Мейсля, представляю предѣлы ошибокъ въ вычисленіи % подмѣси олеомаргарина къ коровьему маслу по соотвѣтственнымъ формуламъ:

$$\left.\begin{array}{l} (14{,}12-0{,}30):(14{,}12-12{,}7)=100:x \\ x=\frac{(14{,}12-12{,}7)\ 100}{13{,}82}=7{,}236.\ 1{,}42=10{,}2\% \\ (14{,}12-0{,}30):(14{,}12-15{,}2=100:x \\ x=\frac{(14{,}12-15{,}2)\ 100}{13{,}82}=7{,}236.-1{,}08=-7{,}8\% \end{array}\right\}\ 18\%$$

$$\left.\begin{array}{l} (29{,}45-0{,}62):(29{,}45-26{,}66)=100:x \\ x=\frac{(29{,}45-26{,}66)\ 100}{28{,}83}=3{,}468.\ 2{,}79=9{,}6\% \\ (29{,}45-0{,}62):(29{,}45-31{,}56=100:x \\ x=\frac{(29{,}45-31{,}56)\ 100}{28{,}83}=3{,}468.-2{,}11=-7{,}3 \end{array}\right\}\ 16{,}9\%$$

Сдѣланное мною видоизмѣненіе способа Рейхерта, какъ

оказывается, не уменьшаетъ ошибокъ при вычисленіи °/о подмѣси посторонних жировъ къ масламъ, но за то представляетъ слѣдующія преимущества предъ способомъ Рейхертъ-Мейсля: 1) потери летучихъ кислотъ не происходитъ; 2) омыленіе жира и послѣдовательное выпариваніе алкоголя совершается быстрѣе, чѣмъ значительно сокращается время на производство анализа (на 3½ часа); 3) устраняется необходимость въ помѣшиваніи стеклянной палочкой омыляющагося жира (съ цѣлью болѣе совершеннаго омыленія), такъ какъ омыленіе происходитъ самостоятельно, благодаря болѣе крѣпкому спирту; 4) алкогольный растворъ мыла выпаривается совершеннѣе, такъ какъ превращается не въ комки, а въ сухую пѣнистую массу, т. е. такое физическое состояніе, изъ котораго легко улетучиться всему спирту, что важно при послѣдующей дестилляціи; 5) съ примѣненіемъ холодильника предложенное Мейслемъ видоизмѣненіе способа Рейхерта дѣлается лишнимъ.

Третій методъ количественнаго опредѣленія жировъ былъ предложенъ Koettstorfer'омъ. Исходя изъ того положенія, что жиръ коровьяго масла богаче другихъ жировъ кислотами съ низкимъ частичнымъ вѣсомъ и требуетъ поэтому сравнительно больше щелочи для нейтрализаціи всѣхъ жирныхъ кислотъ, Koettstorfer предложилъ слѣдующій способъ для опредѣленія количественнаго состава жировъ: 1—2 грм. очищеннаго жира помѣщаютъ въ высокомъ стаканчикѣ, вмѣстимостью въ 70 к. сант., приливаютъ въ него 25 к. сант. титрованнаго раствора KHO (28,5 грм. на 1 литръ) и нагрѣваютъ на водяной банѣ. Когда спиртъ близокъ къ кипѣнію, то помѣшиваютъ стеклянной палочкой до полнаго растворенія жира. Затѣмъ нагрѣваютъ стаканъ, закрывъ его часовымъ стекломъ, въ теченіе 15 минутъ, поддерживая жидкость въ слабомъ кипѣніи. Прибавивъ затѣмъ 1 куб. сант. спиртоваго раствора фенолъ-фталеина, титруютъ обратно полунормальной соляной кислотой. Вычитая изъ взятаго первоначально количества кубическихъ сантиметровъ полунормальнаго раствора KHO то количество, которое соотвѣтствуетъ потраченной на обратное титрованіе

СПОСОБЪ РЕЙХЕРТА съ примѣненіемъ холодильника и раствора KHO, приготовленнаго на 95° спиртѣ.							СПОСОБЪ МЕЙСЛЯ съ примѣненіемъ холодильника и раствора KHO, приготовленнаго на 95° спиртѣ.						
% примѣси олеомаргарина къ коровьему маслу.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число к. с. NaHO (0,004) полученныхъ анализомъ.	Среднее.	Число к. с. NaHO (0,004), полученныхъ вычисленіемъ.	Разница.	% примѣси олеомаргарина къ коровьему маслу.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число к. с. NaHO (0,004) полученныхъ анализомъ.	Среднее.	Число к. с. NaHO (0,004), полученныхъ вычисленіемъ.	Разница.
Къ Вологодскому изъ подогрѣтыхъ сливокъ маслу. 10%	1	2,5 грм.	12,87				Къ Вологодскому изъ подогрѣтыхъ сливокъ маслу. 10%	1	5,0 грм.	26,91			
	2	—	12,9	12,9	12,88	+ 0,02		2	—	26,88	26,87	26,86	+ 0,01
	3	—	12,93					3	—	26,83			
20%	1	2,5 грм.	11,45				20%	1	5,0 грм.	23,91			
	2	—	11,46	11,44	11,48	— 0,04		2	—	23,89	23,89	23,94	— 0,05
	3	—	11,4					3	—	23,86			
30%	1	2,5 грм.	10,14				30%	1	5,0 грм.	21,06			
	2	—	10,12	10,1	10,09	+ 0,01		2	—	21,1	21,06	21,03	+ 0,03
	3	—	10,05					3	—	21,01			
40%	1	2,5 грм.	8,75				40%	1	5,0 грм.	18,1			
	2	—	8,77	8,75	8,79	— 0,04		2	—	18,08	18,07	18,11	— 0,04
	3	—	8,72					3	—	18,04			

СПОСОБЪ РЕЙХЕРТА
съ примѣненіемъ холодильника и раствора КНО, приготовлевнаго на 95° спиртѣ.

% примѣси олео-маргарина къ коровьему маслу.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число к. с. NaHO (0,004), полученныхъ анализомъ.	Среднее.	Число к. с. NaHO (0,004), полученныхъ вычисленіемъ.	Разница.
50%	1	2,5 грм.	7,31	7,28	7,29	— 0,01
	2	—	7,26			
	3	—	7,27			
Къ ярославскому маслу. 10%	1	2,5 грм	11,44	11,43	11,46	— 0,03
	2	—	11,42			
20%	1	2,5 грм.	10,24	10,26	10,22	+ 0,04
	2	—	10,28			
30%	1	2,5 грм.	9,01	9,02	8,98	+ 0,04
	2	—	9,04			

ВИДОИЗМѢНЕНІЕ МЕЙСЛЯ
съ примѣненіемъ холодильника и раствора КНО, приготовленнаго на 95° спиртѣ.

% примѣси олео-маргарина къ коровьему маслу.	Число анализовъ.	Навѣска.	Число к. с. NaHO (0,004), полученныхъ анализомъ.	Среднее.	Число к. с. NaHO (0,004), полученныхъ вычисленіемъ.	Разница.
50%	1	5,0 грм.	15,17	15,18	15,20	— 0,02
	2	—	15,14			
	3	—	15,23			
Къ ярославскому маслу. 10%	1	5,0 грм.	24,01	24,05	24,06	— 0,01
	2	—	24,09			
20%	1	5,0 грм.	21,48	21,43	21,45	— 0,02
	2	—	21,39			
30%	1	5,0 грм	18,88	18,9	18,85	+ 0,05
	2	—	18,92			

40%	2	—	7,76	7,73	7,74	— 0,01	40%	2	—	16,31	16,29	16,24	+ 0,05
50%	1	2,5 грм.	6,46	6,45	6,5	— 0,05	50%	1	5,0 грм.	13,66	13,65	13,64	+ 0,01
	2	—	6,44					2	—	13,64			
Къ Финляндскому маслу. 10%	1	2,5 грм.	13,74				Къ Финляндскому маслу. 10%	1	5,0 грм.	28,4			
	2	—	13,78	13,74	13,71	+ 0,03		2	—	28,42	28,42	28,47	— 0,05
	3	—	13,69					3	—	28,45			
20%	1	2,5 грм	12,18				20%	1	5,0 грм.	25,4			
	2	—	12,15	12,19	12,22	— 0,03		2	—	25,44	25,41	25,37	+ 0,04
	3	—	12,24					3	—	25,38			
30%	1	2,5 грм.	10,74				30%	1	5,0 грм.	22,3			
	2	—	10,69	10,69	10,73	— 0,05		2	—	22,33	22,3	22,28	+ 0,02
	3	—	10,65					3	—	22,26			
40%	1	2,5 грм.	9,27				40%	1	5,0 грм.	19,22			
	2	—	9,29	9,26	9,24	+ 0,02		2	—	19,20	19,20	19,18	+ 0,02
	3	—	9,21					3	—	19,17			
50%	1	2,5 грм.	7,72				50%	1	5,0 грм.	16,06			
	2	—	7,73	7,75	7,75	—		2	—	16,04	16,04	16,09	— 0,05
	3	—	7,79					3	—	16,03			

соляной кислотѣ, получаютъ количество KHO, пошедшее на нейтрализацію кислотъ масла или жира и разсчитываютъ количество миллиграммовъ KHO, пошедшаго на 1 грм. жира.

Для омыленія 1 грм. коровьяго масла по Koettstorfer'у требуется 221,5—232,4 mgrm., а въ среднемъ 227 mgrm. KHO, между тѣмъ какъ для другихъ жировъ 195,5—196,8. На этомъ основаніи онъ предложилъ слѣдующую формулу для опредѣленія процента подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу: (227,0—195,5):(227,0—n)=100:x; x=3,17 (227,0—n), въ которой черезъ x обозначаетъ процентъ подмѣси къ маслу посторонняго жира, а черезъ n найденное анализомъ число mgrm. KHO, необходимое для омыленія 1 грм. изслѣдуемаго жира.

Способъ этотъ въ виду большого колебанія количества KHO, идущаго на омыленіе одного грамма жира коровьяго масла (221,5=232,4), даетъ значительную ошибку (до 28%) при опредѣленіи % подмѣси постороннихъ жировъ къ маслу.

Опредѣленіе Кэтшторферовскаго числа въ 11 образцахъ чистаго коровьяго масла, олеомаргарина и говяжьяго жира, а также и вычисленіе % подмѣси постороннихъ жировъ къ масламъ по формулѣ Koettstorfer'а я приведу ниже, при описаніи метода Паліенко, такъ какъ полученіе числа Koettstorfer'а входитъ въ его методъ, и кромѣ того оно опредѣляется имъ болѣе точно.

III.

Въ виду отсутствія точнаго способа опредѣленія количества подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу были сдѣланы попытки соединить нѣсколько способовъ, чтобы имѣть больше данныхъ для оцѣнки полученныхъ результатовъ. Съ этой цѣлью Перкинсъ предложилъ опредѣлять отдѣльно твердыя и летучія кислоты, затѣмъ твердыя кислоты высчитывалъ по стеариновой кислотѣ. Blunt предложилъ для этого комбинацію способовъ Hehner'а и Reichert'а; Zowe — комбинацію способовъ Koettstorfer'а и Reicherta. Еще дальше пошелъ

Planchon, предлагавшій опредѣлять одновременно числа Koettstorfer'a, Hehner'a и Heintz'a (растворимыя кислоты).

Но всѣ эти попытки не привели къ удовлетворительнымъ результатамъ.

Въ послѣднее время разрѣшеніемъ этого вопроса занимался Паліенко, который предложилъ методъ, представляющій болѣе усовершенствованное соединеніе способовъ Koettstorfer'a и Hehner'a. Методъ его состоитъ въ слѣдующемъ: въ Эрленмейровскую предварительно взвѣшенную колбу вводится совершенно очищенный и обезвоженный жиръ. Колба вновь взвѣшивается для опредѣленія вѣса жира. Затѣмъ въ колбу приливается титрованный приблизительно полунормальный спиртовый растворъ KHO съ такимъ разсчетомъ, чтобы KHO былъ въ избыткѣ сравнительно съ тѣмъ его количествомъ, которое потребуется на омыленіе жира. Работая съ неизвѣстнымъ жиромъ, лучше брать щелочи съ такимъ разсчетомъ, чтобы на каждый граммъ жира пришлось около 235 мгрм. KHO. Послѣ этого колбу закупориваютъ плотно пробкой, въ отверстіе которой вставляется трубка змѣевика обратно поставленнаго холодильника. По укрѣпленіи колбы съ холодильникомъ къ штативу, устанавливается подъ колбой водяная баня. Ванну нагрѣваютъ до кипѣнія въ продолженіе 15 минутъ. При этомъ нужно слѣдить за поднятіемъ спиртовой жидкости въ змѣевикѣ холодильника и каждый разъ, какъ жидкость въ немъ поднимается выше половины всѣхъ оборотовъ, необходимо вынимать колбу изъ ванны и давать жидкости возвратиться изъ змѣевика обратно въ колбу. Въ началѣ кипяченія, особенно, когда имѣемъ дѣло съ жиромъ коровьяго сливочнаго масла, спиртовая жидкость очень быстро поднимается, но черезъ 6—7 минутъ кипяченія наступаетъ обыкновенно періодъ, когда жидкость въ змѣевикѣ перестаетъ быстро подниматься и держится на одномъ какомъ-либо уровнѣ, обыкновенно у 2—3 оборота. Продержавъ колбу въ кипяченой водѣ четверть часа, можно быть увѣреннымъ, что весь жиръ омыленъ. Тогда колба вынимается изъ ванны и охлаждается. Въ чашечку

*

змѣевика вливается немного спирту, чтобы промыть змѣевикъ. Охлажденіе колбы не нужно доводить до затвердѣнія образовавшагося мыла, такъ какъ это затруднило бы предстоящее обратное титрованіе. Затѣмъ колбу разобщаютъ съ холодильникомъ, прибавляютъ каплю фенолъ-фталеина и титруютъ спиртовымъ растворомъ соляной кислоты. (Растворъ соляной кислоты приготовляется вдвое слабѣе раствора KHO, и передъ каждымъ рядомъ опытовъ точно опредѣляется отношеніе одного раствора къ другому). Обратное титрованіе кислотой опредѣляетъ избытокъ взятаго на омыленіе KHO, за вычетомъ котораго получится количество KHO, пошедшаго на омыленіе всего жира, и вычисляется на 1 грм.—По опредѣленіи числа Koettstorfer'a, опредѣляетъ затѣмъ количество KHO, пошедшее на нейтрализацію твердыхъ кислотъ въ одномъ граммѣ. Опредѣленіе это производитъ въ той же порціи жира, для чего колба по окончаніи обратнаго титрованія ставится въ водяную баню для выпариванія спирта. Полученное при этомъ мыло растворяетъ въ небольшомъ количествѣ (10—15 к. с.) воды и разлагаетъ его воднымъ растворомъ соляной кислоты, при чемъ послѣдняго приливаетъ столько, чтобы получился небольшой избытокъ соляной кислоты, сравнительно съ тѣмъ, что требуется для разложенія. Для этого приготовляетъ водный растворъ соляной кислоты вдвое слабѣя раствора KHO и для разложенія полученнаго мыла увеличиваетъ количество воднаго раствора HCl на 2—3 куб. сант. съ цѣлью лучшаго выдѣленія жирныхъ кислотъ изъ раствора. По разрушеніи мыла содержимое колбы принимаетъ молочный видъ, причемъ къ фильтраціи полученнаго содержимаго приступаетъ только послѣ просвѣтленія его, чего достигаетъ неоднократнымъ попремѣннымъ то согрѣваніемъ, то охлажденіемъ содержимаго колбы. Промывку твердыхъ кислотъ производитъ въ той же колбѣ, а промывную воду сливаетъ на маленькую предварительно смоченную фильтру изъ шведской бумаги. По слитіи на фильтръ всей воды изъ колбы, приливаетъ въ нее 10—15 куб. с. воды и нагрѣваетъ до расплавленія кислотъ, послѣ

чего направляетъ въ колбу струю холодной воды изъ промывалки. Твердыя кислоты при этомъ застываютъ въ видѣ раздробленныхъ частичекъ, которыя затѣмъ посредствомъ легкаго взбалтыванія колбы надъ пламенемъ горѣлки собираютъ въ одинъ комокъ, послѣ чего промывная вода сливается въ фильтръ, а твердыя кислоты вновь расплавляются и промываются, и это повторяется до тѣхъ поръ, пока промывная вода отъ двухъ послѣдующихъ промывокъ не дастъ съ каплей фенолъ-фталеина ясной щелочной реакціи отъ капли спиртоваго раствора КНО (употребляемаго). Если на фильтрѣ соберется много мелкихъ частичекъ твердыхъ кислотъ, то фильтрація затрудняется; тогда приходится промыть фильтръ горячей водой съ соблюденіемъ предосторожности, чтобы вмѣстѣ съ горячей водой не прошла часть расплавленныхъ твердыхъ кислотъ, что достигается тѣмъ, что не даютъ стекать всей горячей водѣ, а въ тотъ моментъ, когда уровень горячей воды въ фильтрѣ приближается къ вершинѣ, прибавляютъ изъ промывалки немного холодной воды, причемъ твердыя кислоты застываютъ въ болѣе крупный комокъ, не препятствующій фильтраціи.

Когда промываніе закончено, фильтръ промываютъ горячимъ спиртомъ надъ подставленной съ промытыми твердыми кислотами колбой, причемъ твердыя кислоты, задержанныя на фильтрѣ, растворяются и переходятъ въ колбу; затѣмъ слегка нагрѣваютъ колбу и титруютъ тѣмъ-же растворомъ КНО, которымъ опредѣлялось число Koettstorfer'a.

Такимъ образомъ Паліенко опредѣляетъ въ одной и той-же порціи жира количество КНО, пошедшее на насыщеніе всѣхъ жирныхъ кислотъ, и КНО, пошедшее на насыщеніе твердыхъ кислотъ, и изъ разницы этихъ чиселъ получаетъ количество КНО, отвѣчающее содержанію летучихъ кислотъ.

Я сдѣлалъ рядъ анализовъ по способу Паліенко съ чистыми маслами и съ приготовленными въ опредѣленномъ % отношеніи смѣсями съ цѣлью выяснить насколько точенъ самый способъ и насколько онъ годенъ для опредѣленія ко-

личества подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу.— Привожу таблицы.

Жиръ коровьяго масла.

Ярославское (голштинское) масло, приготовленное изъ холодныхъ сливокъ.

1) 1,3063 жира.

КНО 13,1 — (5,1.0,555) = 13,1 — 2,8305 = 10,2695. 0,028563=0,2933277285:1,3063=224,54.

Тв. кислоты КНО 8,78.0,028563 = 0,25078314:1,3063 = =191,98.

2) 1,1967 жира.

КНО 11,5 — (3,6.0,555)=11,5—1,998=9,502.0,028563= =0,271405626:1,1967=226,79.

Тв. кк. КНО 8,05.0,028563=0,2293215:1,1967=192,37.

3) 1,7193 жира.

КНО17,5—(8,45.0,469)=17,5—3,963=13,573.0,028563= =0,386657331;1,7193=224,89.

Тв. кк. 11,56.0,028563=0,33018828:1,7193=192,05.

4) 1,2983 жира.

КНО 11,71—(3,2.0,469) = 11,71—1,5=10,21.0,028563= =0,29162823:1,2983=224,62.

Тв. кк. 8,72.0,028563=0,24906936:1,2983=191,84.

Среднее: 225,21—192,06=33,15.

Вологодское (голштинское) масло изъ подогрѣтыхъ сливокъ.

1) 1,0175 жира.

КНО8,51—(0,5.0,543)=8,51—0,2715=8,2385.0,028563= =0,2353162755:1,0175=231,27.

Тв. кк. 6,9.0,028563=0,1970847:1,0175=193;69.

2) 1,7258.

КНО 17,51 — (7,72.0,469) = 17,51—3,62068 = 13,8893. 0,028764=0,3982617882:1,7258=230,76.

Тв. кк. 11,68.0,028563=0,33361584:1,7258=193,31.

3) 2,0244.

КНО 21,0 — (2,98.0,562) = 21,0 — 1,67476 = 19,32524.

0,024224 = 0,4681346137б:2,0244 = 231,24.

Тв. кк. 16,2.0,024224 = 0,3924288:2,0244 = 193,84.

4) 2,0110.

КНО 21,0 — (3,28.0,562) = 21,0 — 1,84336 = 19,15664.

0,024224 = 0,46405244736:2,0110 = 230,75.

Тв. кк. 16,02.0,024224 = 0,38806848:2,0110 = 192,97.

Среднее: *231,0—193,45 = 37,55.*

Финляндское сливочное масло.

1) 1,2676

КНО 13,0 — (4,83.0,555) = 13,0 — 2,68065 = 10,31935.

0,028563 = 0,29475159405:1,2676 = 232,52.

Тв. кк. 8,55.0,028563 = 0,24421365:1,2676 = 192,65.

2) 1,1900.

КНО 11,5 — (3,35.0,555) = 11,5 — 1,85925 = 9,64075.

0,028563 = 0,27536874295:1,1900 = 231,4.

Тв. кк. 8,0.0,028563 = 0,288504:1,1900 = 192,02.

3) 1,7765.

КНО 14,99 — (1,12.0,555) = 14,99 — 0,52048 = 14,46952.

0,028563 = 0,41329289976:1,7765 = 232,64.

Тв. кк. 11,98.0,028563 = 0,34218474:1,7765 = 192,61.

4) 2,0097.

КНО 20,5 — (2,6.0,5675) = 20,5 — 1,4755 = 19,0245.

0,024514 = 0,466366593:2,0097 = 232,05.

Тв. кк. 15,78.0,024514 = 0,38683092:2,0097 = 192,48.

Среднее 232,15—192,44 = 39,71.

Финляндское сметанное масло.

1) 1,5323.

КНО 15,74 — (3,6.0,54) = 15,74 — 1,944 = 13,796.

0,02566 = 0,35400536:1,5323 = 231,03.

Тв. кк. 11,48.0,02566 = 0,2945768:1,5323 = 192,24.

2) 2,1020.

КНО 20,11 — (2,18.0,54) = 20,11 — 1,1772 = 18,9328.

0,02566 = 0,485815648:2,1020 = 231,12.

Тв. кк. 15,74.0,02566 = 0,4038884:2,1020 = 192,14.

3) 2,5300.

КНО 25,0—(4,1.0,54) = 25,0—2,214 = 22,786.0,02566 = = 0,58468876:2,5300 = 231,1.

Тв. кк. 18,95.0,02566 = 0,4862570:2,5300 = 192,19.

Среднее: 231,08—192,19 = 38,89.

Эстляндское сливочное масло.

1) 2,4140.

КНО 23.02 — (3,04.0,54) = 23,02 — 1,6416 = 21,3784. 0,02566 = 0,548570744:2,4140 = 227,24.

Тв. кк. 18,17.0,02566 = 0,4662422:2,4140 = 193,14.

2) 2,1055.

КНО 20,0 — (2,52.0,54) = 20,0 — 1,3608 = 18,6392. 0,02566 = 0,478281872:2,1055 = 227,15.

Тв. кк. 15,84.0,02566 = 0,4064544:2,1055 = 193,04.

3) 1,5133.

КНО 14,93 — (2,82.0,54) = 14,93 — 1,5228 = 13,4072. 0,02566 = 0,344028752:1,5133 = 227,33.

Тв. кк. 11,38.0,02566 — 0,2920108:1,5133 = 192,95.

4) 1,2504.

КНО 12,12 — (1,96.0,54) = 12,12 — 1,0584 = 11,0616. 0,02566 = 0,283840656:1,2504 = 227,0.

Тв. кк. 9,41.0,02566 = 0,2414606:1,2504 = 193,1.

Среднее: 227,18 — 193,06 = 34,12.

Новгородское сметанное масло.

1) 1,6620.

КНО 16,0—(2,2.0,54) = 16,0—1,188 = 14,812.0,02566 = = 0,38007592:1,6620 = 228,68.

Тв. кк. 12,47.0,02566 = 0,3199802:1,6620 = 192,52.

2) 2,1060.

КНО 21,0—(4,1.0,54) = 21,0—2,214 = 18,786.0,02566 = = 0,48204875;2,1060 = 222,89.

Тв. кк. 15,81.0,92566 = 0,4056846;2,1060 = 192,63.

3) 2,6010.

КНО 22,5 — (3,8.0,472) = 22,5 — 1,7936 = 20,7064.
0,028764 = 0,5955978896:2,6010 = 228,98.

Тв. кк. 17,4.0,028764 = 0,5004936:2,6010 = 192,42.

Среднее: 228,85 — 192,52 = 36,33.

Новгородское сливочное масло.

1) 1,5441.

КНО 16,0 — (4,1.0,54) = 16,0 — 2,214 = 13,786.0,02566 =
= 0,35374876:1,5441 = 229,09.

Тв. кк. 11,56.0,02566 = 0,2966296:1,5441 = 192,1.

2) 2,2550.

КНО 21,5 — (2,6.0,54) = 21,5 — 1,404 = 20,096.0,02566 =
= 0,51566336:2,2550 = 228,67.

Тв. кк. 16,9.0,02566 = 0,433654:2,2550 = 192,3.

3) 2,4045.

КНО 21,0 — (3,96.0,472) = 21,0 — 1,86912 = 19,13088.
0,028764 = 0,55028063232:2,4045 = 228,85.

Тв. кк. 16,07.0,028764 = 0,46223748:2,4045 = 192,23.

Среднее: 228,87 — 192,21 = 36,66.

Тверское сметанное масло.

1) 2,7070.

КНО 27,5 — (4,3.0,57) = 27,5 — 2,451 = 25,049.0,02485 =
= 0,62246765:2,7070 = 229,94.

Тв. кк. 20,94.0,02485 = 0,520359:2,7070 = 192,22.

2) 1,5202.

КНО 15,5 — (2,5.0.57) = 15,5 — 1,425 = 14,075.0,02485 =
= 0,34976375:1,5202 = 230,07.

Тв. кк. 11,76.0,02485 = 0,292236:1,5202 = 192,23.

3) 2,0750.

КНО 22,0 — (4,9.0,57) = 22,0 — 2,793 = 19,207.0,02485 =
= 0,47729395:2,0750 = 230,02.

Тв. кк. 16,05.0,02485 = 0,3988425:2,0750 = 192,21.

4) 2,3052.

КНО 23,0 — (3,0.0,57) = 23,0 — 1,71 = 21,29.0,02485 = = 0,5290565:2,3052 = 229,5.

Тв. кк. 17,83.0,02485 = 0,4340755:2,3052 = 192,2.

Среднее: 229,88 — 192,22 = 37,66.

Вологодское изъ холодныхъ сливокъ.

1) 1,7024.

КНО 15,5 — (2,95.0,555) = 15,5 — 1,63725 = 13,86275. 0,028563 = 0,39596172825:1,7024 = 232,59.

Тв. кк. 11,48.0,028563 = 0,32790324:1,7024 = 192,61.

2) 2,0260.

КНО 20,0 — (6,36.0,555) = 20,0 — 3,5298 = 16,4702. 0,028563 = 0,4704383226:2,0260 = 232,2.

Тв. кк. 13,65.0,028563 = 0,3988495:2,0260 = 192,44.

3) 1,5020.

КНО 15,0 — (5,03.0,555) = 15,0 — 2,79165 = 12,20835. 0,028563 = 0,34870710105:1,5020 = 232,16.

Тв. кк. 10,13.0,028563 = 0,28934319:1,5020 = 192,64.

Среднее: 232,32 — 192,56 = 39,76.

Масло, приготовленное лично мною.

1) 2,0330.

КНО 20,0 — (7,92.0,472) = 20,0 — 3,75612 = 16,24388. 0,028764 = 0,46723896432:2,0330 = 229,82.

Тв. кк. 13,59.0,028764 = 0,39090276:2,0330 = 192,27.

2) 1,2400.

КНО 12,0 — (4,43.0,472) = 12,0 — 2,09096 = 9,90904. 0,028764 = 0,2850236265б:1,2400 = 229,85.

Тв. кк. 8,29.0,028764 = 0,23845356:1,2400 = 192,25.

3) 1,8060.

КНО 17,0 — (5,43.0,472) = 17,0 — 2,56296 = 14,43704. 0,028764 = 0,41526701856:1,8060 = 229,93.

Тв. кк. 12,06.0,028764 = 0,34689384:1,8060 = 192,08.

Среднее: 229,89 — 192,3 = 37,59.

Масло Петербургской губерніи.

1) 1,7220.

КНО 16,0 — (4,78.0,472) = 16,0 — 2,25616 = 13,74384.
0,028764 = 0,39532781376:1,7220 = 229,57.

Тв. кк. 11,5.0,028764 = 0,3307860:1,7220 = 192,09.

2) 2,0706.

КНО 20,0 — (7,37.0,472) = 20,0 — 3,47864 = 16,52136.
0,028764 = 0,47522039904:2,0706 = 229,51.

Тв. кк. 13,82.0,028764 = 0,39751848:2,0706 = 191,98.

3) 2,0040.

КНО 20,0 — (8,4.0,472) = 20,0 — 3,9648 = 16,0352.
0,028764 = 0,4612364928:2,0040 = 230,15.

Тв. кк. 13,38.0,028764 = 0,38486232:2,0040 = 192,04.

Среднее: 229,74 — 192,04 = 37,7.

Среднее изъ всѣхъ анализовъ коровьяго масла:

229,57 — 192,45 = 37,12.

Колебанія для К. 224,54 — 232,64.
» » Р. 191,84 — 193,84.
» » Z. 32,56 — 40,03.

Олеомаргаринъ.

1) 1,5587.

КНО 13,5 — (4,71.0,555) = 13,5 — 2,61405 = 10,896.
0,02856 = 0,31118976:1,5587 = 199,64.

Тв. кк. 10,81.0,02856 = 0,3087336:1,5587 = 198,07.

2) 2,0350.

КНО 16,5, — (4,11.0,555) = 16,5 — 2,28105 = 14,21895.
0,02856 = 0,406093212:2,0350 = 199,56.

Тв. кк. 14.11.0,02856 = 0,4029816:2,0350 = 198,02.

3) 2,5050.

КНО 19,0 — (2,69.0,555) = 19,0 — 1,49295 = 17,50705.
0,02856 = 0,500001348:2,5050 = 199,6.

Тв. кк. 17,36.0,02856 = 0,4958016:2,5050 = 197,92.

4) 1,3220.

КНО 10,0 — (1,36.0,555) = 10,0 — 0,7538 = 9,2462.

0,02856 = 0,264071472:1,3220 = 199,75.

Тв. кк. 9,16.0,02856 = 0,2616096:1,3220 = 197,89.

Среднее: 199,64 — 197,97 = 1,67.

Говяжій жиръ.

1) 1,6067.

КНО 14,0 — (5,67.0,471) = 14,0 — 2,67057 = 11,3295.

0,02856 = 0,32357052:1,6067 = 201,38.

Тв. кк. 11,14.0,02856 = 0,3181584:1,6067 = 198,01.

2) 1,6236.

КНО 14,0 — (5,38.0,471) = 14,0 — 2,53398 = 11,46612.

0,02856 = 0,327472387:1,6236 = 201,68.

Тв. кк. 11,26.0,02856 = 0,3215856:1,6236 = 198,68.

3) 2,0440.

КНО 16,0 — (2,87.0,555) = 16,0 — 1,59285 = 14,40715.

0,02856 = 0,411468204:2,0440 = 201,3.

Тв. кк. 14,19.0,02856 = 0,4052664:2,0440 = 198,27.

4) 1,8203.

КНО 15,0—(4,16.0,52)=15,0—2,1632=12,8368.00,28563=
=0,3666575184:1,8203 = 201,42.

Тв. кк. 12,65.0,028563 = 0,36132195:1,8203 = 198,49.

Среднее: 201,44 — 198,36 = 3,08.

Изъ приведенныхъ таблицъ видно, что Паліенко непосредственно опредѣляетъ 2 числа: К и Р, т. е. количество КНО, идущее на омыленіе всѣхъ кислотъ, и количество КНО, идущее на нейтрализацію твердыхъ кислотъ, и изъ разницы ихъ получаетъ третье число L, т. е. количество КНО, соотвѣтствующее содержанію летучихъ кислотъ. Паліенко для опредѣленія количества КНО, идущаго на омыленіе 1 грм. жира, нѣсколько измѣнилъ способъ Koettstorfer'а. При омыленіи жировъ онъ пользуется холодильникомъ съ цѣлью устранить потерю летучихъ кислотъ. Поэтому, опредѣленіе числа Koett-

storfer'a по Паліенко можетъ считаться болѣе совершеннымъ. Koettstorfer нашелъ, что для омыленія 1 грм. жира коровьяго масла идетъ 221,5—232,4 мгрм. KHO; въ среднемъ 227,0; для постороннихъ же жировъ принимаетъ въ среднемъ 195,5 мгрм. KHO. На основаніи полученныхъ среднихъ величинъ онъ предлагаетъ формулу для вычисленія % подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу:

(227,0—195,5):(227,0—n)=100:x; откуда x=3,17 (227,0—n), гдѣ черезъ x обозначаетъ % подмѣси, а черезъ n найденное анализомъ число mgr. KHO, пошедшихъ на омыленіе 1 грм. изслѣдуемаго жира.

Опредѣляя число Koettstorf'a по предложенному Паліенко способу, я получилъ нѣсколько иныя среднія величины для нашихъ маслъ и постороннихъ жировъ, а потому и формула для вычисленія процента подмѣси измѣнится слѣдующимъ образомъ: (229,57—199,64):(229,57—n)=100:x; откуда x=3,341 (229,57—n).

Для опредѣленія колебанія ошибокъ при вычисленіи % подмѣси подставимъ въ формулу minimum и maximum для K:

x=3,341 (229,57—225,21)=3,341. 4,36=14,5%
x=3,341 (229,57—232,32)=3,341. 2,75=—9,2%
} 23,7%

Такимъ образомъ, вычисляя процентъ примѣси по формулѣ Koettstorfer'a, мы рискуемъ сдѣлать погрѣшность до 23,7%.

Теперь остается мнѣ привести данныя, на основаніи которыхъ можно было бы судить о точности метода Паліенко. Для этого я составилъ смѣси изъ коровьяго масла и олеомаргарина въ опредѣленномъ процентномъ отношеніи, и въ нихъ опредѣлялъ по способу Паліенко процентъ примѣси. Привожу таблицы этихъ анализовъ.

Рядъ анализовъ со смѣсями Ярославскаго масла съ олеомаргариномъ.

Примѣсь олеомарг. въ %.

1) 2,0772

KHO 17,7—(2,72.0,555)=17,7—1,5096=16,1904.
0,028563=0,4624463952:2,0772=222,63.

Тв. кислоты КНО 14,0.0,028563=0,399822:2,0772=
=192,51.

2) 1,7233

10°/o КНО 14,5—(1,91.0,555)=14,5—1,06005=13,44.
0,028563=0,38388672:1,7233=222,76.

Тв. кк. КНО 11,63.0,028563=0,33218769:1,7233=
=192,76.

3) 1,2473

КНО 11,5—(3,2.0,555)=11,5—1,776=9,724.0,028563
=0,277746612:1,2473=222,69.

Тв. кк. КНО 8,42.0,028563=0,24050046:1,2473=
=192,81.

Среднее изъ трехъ анализовъ: 222,69—192,69=30,0.

Вычисленіемъ получается: 222,65—192,64=30,01.

---

1) 1,4682

КНО 13,0—(3,02.0,555)=13,0—1,6761=11,3239.
0,028563=0,3234445557:1,4682=220,3.

Тв. кк. КНО 9,93.0,028563=0,28363059:1,4682=
=193,18.

2) 1,6428

20°/o КНО 14,0—(2,4.0,555)=14,0 - 1,332=12,668.
0,028563=0,361836084:1,6428=220,24.

Тв. кк. 11,12.0,028563=0,31762056:1;6428=193,34.

3) 1,8436

КНО 16,0—(3,2.0,555)=16,0—1,776=14,224.
0,028563=0,406280112:1,8436=220,37.

Тв. кк. КНО 12,47.0,028563=0,35618061:1,8436=
=193,05.

Среднее изъ трехъ анализовъ: 220,3—193,19=27,17.

Вычисленіемъ получается: 220,1—193,23—26,87.

---

1) 2,1340

КНО18,04—(3,21.0,555)=18,04—1,78155=16,25845.
0,028563=0,46439010735:2,1340=217,61.

Тв. кк. КНО 14,48.0,028563=0,41359224:2,1340=
=193,81.

2) 1,4232

30% КНО 12,0—(2,49.0,462) 12,0—1,15038=10,84962.
0,028563=0,30989769606:1,4232=217,75.
Тв. кк. КНО 9,64.0,028563=0,27563295:1,4232=
=193,67.

3) 1,8812

КНО 16,0—(3,62.0,462)=16,0—1,67244=14,32756.
0,028563=0,40923709628:1,8812=217,54.
Тв. кк. КНО 12,77.0,028563=0,36474951:1,8812=
=193,89.

Среднее изъ трехъ анализовъ: 217,63—193,79=23,84.
Вычисленіемъ получается: 217,54—193,83—23,71.

---

1) 1,7433

КНО 15,0—(4,05.0,462)=15,0—1,8711=13,1289.
0,028563=0,3750007707:1,7433=215,11.
Тв. кк. 11,86.0,028563=0,338757718:1,7433=194,32.

2) 1,3747

40% КНО 12,0—(3,57.0,462)=12,0—1,64934=10,35066.
0,028563=0,29564590158:1,3747=215,06.
Тв. кк. КНО 9,36.0,028563=0,26734968:1,3747=
=194,47.

3) 1,3741

КНО 12,06—(3,7.0,462)=12,06—1,7094=10,3506.
0,028563=0,2956441878:1,3741=215,15.
Тв. кк. КНО 9,35.0,028563=0,26706405:1,3741=
=194,35.

Среднее изъ трехъ анализовъ: 215,11—194,38=20,73.
Вычисленіемъ получается: 214,98—194,42=20,56.

---

1) 2,1582

КНО 18,0—(4,19.0,462)=18,0—1,93578=16,06422.
0,028563=0,45884231586:2,1582=212,6.
Тв. кк. КНО 14,73.0,028563=0,42073299:2,1582=
=194,94.

2) 1,8512

50°/₀КНО 15,52—(3,73.0,462)=15,52—1,72326=13,79674.

0,028563=0,39407628462:1,8512=212,87.

Тв. кк. КНО 12,63.0,028563 = 0,36075069:1,8512 = =194,87.

3) 1,5281

КНО 13,0—(3,51.0,462)=13,0—1,62162=11,37838.

0,028563=0,32500066794:1,5281=212,68.

Тв. кк. 10,43.0,028563=0,29791209:1,5281=194,95.

Среднее изъ трехъ анализовъ: 212,72—194,92=17,8

Вычисленіемъ получается: 212,43—195,01=17,42

Рядъ анализовъ со смѣсями Финляндскаго сливочнаго масла съ олеомаргариномъ.

1) 2,2420

КНО 19,5—(3,52.0,472)=19,5—1,66144=17,83856.

0,028764=0,51310833984:2,2420=228,86.

Тв. кк. КНО 15,05.0,028764 = 0,43289820:2,2420 = =193,08.

2) 1,5452

10°/₀КНО 14,0—(3,59.0,472)=14,0—1,69448=12,30552.

0,028764=0,35395597728:1,5452=229,06.

Тв. кк. КНО 10,36.0,028764 = 0,29799504:1,5452 = =192,86.

3) 1,4550

КНО 13,0—(3,02.0,472)=13,0—1,42544=11,57456.

0,028764=0,33293064384:1,4550=228,82.

Тв.кк КНО 9,76.0,028764=0,28073664:1,4550=192,94.

Среднее изъ трехъ анализовъ: 228,91—192,96=35,95.

Вычисленіемъ получается: 228, 9—192,99=35,91.

---

1) 2,1640

КНО 18,01—(2,2.0,472)=18,01—1,0384=16,9716.

0,028764=0,4881711024:2,1640=225,59.

Тв. кк. КНО 14,55.0,028764=0,41851620:2,1640= =193,4.

2) 1,6461

20°/₀ KHO 14,5—(3,36.0,472)=14,5—1,58592=12,91408.
0,028764=0,37146059712:1,6461=225,66.

Тв. кк. KHO 11,07.0,028764 = 0,31841748:1,6461 =
=193,44.

3) 1,2660

KHO 11,0—(2,23.0,472)=11,0—1,05256 = 9,94744.
0,028764=0,28612816416:1,2660=226,09.

Тв. кк. KHO 8,52.0,028764 = 0,24506928:1,2660 =
193,57.

Среднее изъ трехъ анализовъ: 225,78—193,47=32,31.
Вычисленіемъ получается: 225,65—193,54=32,11.

---

1) 2,1130

KHO 17,5—(2,48.0,472)=17,5—1,17056=16,32944.
0,028764=0,46970001216:2,1130=222,29.

Тв. кк. KHO 14,25.0,028764 = 0,409887:2,1130 =
= 193,98.

2) 2,5220

30°/₀ KHO 21,0—(3,18.0,472)=21,0—1,50096=19,49904.
0,028764=0,56087038656:2,5220=222,39.

Тв. кк. KHO 17,02.0,028764 = 0,48956328:2,5220 =
= 194,12.

3) 1,5502

KHO 13,0—(2,17.0,472) = 13,0 - 1,02424=11,97576.
0,028764=0,34447076064:1,5502=222,21.

Тв. кк. KHO 10,47.0,028764 = 0,30115908:1,5502 =
= 194,27.

Среднее изъ трехъ анализовъ: 222,3—194,12=28,18.
Вычисленіемъ получается: 222,4—194,1 =28,3.

---

1) 2,7100.

KHO 22,0—(2,84.0,472)=22,0—1,34048=20,65952.
0,028764=0,59425043328:2,7100=219,28

Тв. кк. KHO 18,33.0,028764=0,52724412:2,7100=
=194,55

2) 2,0720

40%KHO 17,2—(3,02.0,472)=17,2—1,42544=15,77456.
0,028764=0,45373944384:2,0720=218,98

Тв. кк. KHO 14,03.0,028764=0,40355892:2,0720=
=194,76

3) 1,7420

KHO 14,5—(2,62.0,472)=14,5—1,23664=13,26336.
0,028764=0,38150728704:1,7420=219,0

Тв. кк. KHO 11,78.0,028764=0,33883992:1,7420=
=194,51

Среднее изъ трехъ анализовъ: 219,09—194,61=24,48

Вычисленіемъ получается: 219,14—194,65=24,49

---

1) 2,2120

KHO 18,0—(3,0.0,472)=18,0—1,416=16,584.
0,028764=0,477022176:2,2120=215,65

Тв. кк. KHO 15,01.0,028764=0,43174764:2,2120=
=195,18

2) 1,3500

50%KHO 11,5—(2,87.0,472)=11,5—1,35464=10,14536.
0,028764=0,29182113504:1,3500=216,16

Тв. кк. KHO 9,17.0,028764=0,26376588:1,3500=
=195,38

3) 1,5503

KHO 13,0—(2,9.0,472)=13,0—1,3688=11,6312.
0,028764=0,3345598368:1,5503=215,8

Тв. кк. KHO 10,52.0,028764=0,30259728:1,5503=
=195,18

Среднее изъ трехъ анализовъ: 215,87—195,25=20,62

Вычисленіемъ получается: 215,87—195,2=20,67

Изъ приведенныхъ таблицъ слѣдуетъ, что K, P и L, полученныя непосредственно анализомъ, почти равны K, P и L, которыя получаются вычисленіемъ, а это свидѣтельствуетъ, что методъ, которымъ получаются эти величины, вѣренъ. Какъ велика ошибка въ вычисленіи % примѣси постороннихъ жи-

ровъ къ коровьему маслу по предлагаемому Паліенко способу? Для приблизительнаго опредѣленія процентнаго содержанія постороннихъ жировъ въ коровьемъ маслѣ, Паліенко составилъ слѣдующую формулу:

$X = \frac{(LK'' - KL'').100}{(L-L')K'' - (K-K')L''}$, въ которой K и L (факторы масла) и K' и L' (факторы жира) должны быть постоянными, выведенными эмпирически, а K'' и L'' (факторы изслѣдуемой смѣси) даются анализомъ. Если подставить въ приведенную выше алгебраическую формулу вмѣсто K, L, K' и L' величины, полученныя Паліенко эмпирически, то получимъ слѣдующу формулу:

$$X = \frac{(35,5\ K'' - 226,5\ L'')\ 100}{32,5\ K'' - 26\ L''}.$$

Для рѣшенія вопроса, какъ велика ошибка въ вычисленіи % примѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу по предлагаемой Паліенко формулѣ, стоитъ только подставить числа, представляющія minimum и maximum для K и L.

$$\left.\begin{array}{l} X = \frac{(35,5.225,21 - 226,5.33,15)\ 100}{32,5.225,21 - 26.33,15} = 7,5\% \\ X = \frac{35,5.232,32 - 226,5.39,76}{32,5.232,32 - 26.39,76} = -11,6\% \end{array}\right\} 19,1\%$$

т. е. въ первомъ случаѣ въ чистомъ маслѣ по формулѣ опредѣляется 7,5% примѣси олеомаргарина, а во второмъ случаѣ полученная отрицательная величина показываетъ, что къ чистому маслу можетъ быть примѣшенъ маргаринъ въ количествѣ 11,6%, причемъ по предлагаемой формулѣ это количество не можетъ быть узнано. Стало быть, въ самомъ неблагопріятномъ случаѣ формула даетъ ошибку въ 19,1% Паліéнко опредѣляетъ ошибку при вычисленіи подмѣси постороннихъ жировъ до 10%, тогда какъ у меня ошибка достигаетъ почти двойной цифры. Эту разницу я объясняю тѣмъ, что Паліéнко работалъ съ маслами, въ которыхъ число Koettstorfer'а самое большее достигало до 229,5, у меня же встрѣчались масла съ болѣе высокимъ числомъ K. и большимъ содержаніемъ летучихъ кислотъ.

Теперь я приступлю къ разбору нѣкоторыхъ, высказан-

ныхъ Паліенко, взглядовъ, съ которыми я не могу вполнѣ согласиться. Паліенко говоритъ, что получаемыя имъ величины К, Р и L эквивалентны абсолютному содержанію выражаемыхъ ими жирныхъ кислотъ. Относительно полученія числа К, отвѣчающаго содержанію всѣхъ жирныхъ кислотъ, ничего нельзя возразить, такъ какъ съ примѣненіемъ холодильника устраняется всякая возможность къ потерѣ образующихся при омыленіи сложныхъ эфировъ; относительно же полученія величины для твердыхъ кислотъ (Р) я пришелъ къ нѣсколько инымъ выводамъ, а именно: количество КНО, идущее на насыщеніе твердыхъ кислотъ послѣ ихъ промыванія, не можетъ считаться вполнѣ эквивалентнымъ содержанію этихъ послѣднихъ. Слѣдующія данныя дали мнѣ основаніе прійти къ такому заключенію.

При промываніи въ колбѣ расплавленныхъ твердыхъ кислотъ направляемой изъ промывалки струей холодной воды, промывная вода при этомъ всегда получается съ нѣкоторой мутью, которая только отчасти при послѣдующемъ за тѣмъ сливаніи на фильтръ задерживалась послѣднимъ: фильтратъ получался съ опалесценціей. Чѣмъ обусловливается получающаяся въ промывной водѣ опалесценція?—Опалесценція есть результатъ суспендированія мельчайшихъ, не растворимыхъ во водѣ частичекъ. Такъ какъ масло и др. жиры представляютъ смѣсь изъ нѣсколькихъ составныхъ частей, то является вопросъ, какою изъ нихъ обусловливается опалесценція. Изъ летучихъ кислотъ только одна капроновая не смѣшивается съ водой и поэтому можетъ обусловить опалесценцію; изъ твердыхъ же жирныхъ кислотъ опалесценцію моможетъ дать только одна олеиновая кислота, такъ какъ при обыкновенной t она представляется жидкой. А извѣстно, что жидкія масла легко даютъ эмульсію, частицы ихъ легко суспендируютъ, причемъ въ размельченномъ видѣ онѣ могутъ такъ и остаться, не выказывая наклонности къ соединенію въ болѣе крупныя. Этимъ свойствомъ не обладаютъ другія твердыя жирныя кислоты въ силу своей болѣе высокой точки

плавленія. Такъ какъ олеиновая кислота въ жирахъ въ % отношеніи значительно преобладаетъ надъ капроновой кислотой, то опалесценцію промывной воды всецѣло можно отнести насчетъ олеиновой кислоты.

Теперь спрашивается, представляютъ ли способы промыванія твердыхъ кислотъ по Hehner'у на фильтрѣ и по Паліéно въ колбѣ условія для суспендированія олеиновой кислоты. Для полученія въ суспендированномъ видѣ необходимо, чтобы способная суспендировать масляная жидкость подвергалась условію раздробленія. При промываніи твердыхъ кислотъ по Hehner'у на фильтрѣ такое условіе для раздробленія представляетъ направляемая изъ промывалки струя горячей воды. Подъ вліяніемъ струи часть олеиновой кислоты раздробляется на мельчайшія частички и въ такомъ видѣ большинство ихъ безпрепятственно проскальзываетъ черезъ фильтръ. Чѣмъ дольше будетъ продолжаться промываніе, тѣмъ большее количество олеиновой кислоты перейдетъ въ суспендированный видъ и тѣмъ больше ея пройдетъ черезъ фильтръ. Въ другомъ видѣ, напр. жидкомъ, олеиновая кислота не можетъ пройти черезъ смоченный фильтръ. Для подтвержденія этого я бралъ смоченный водой фильтръ, наполнялъ его олеиновой кислотой, которой по прошествіи сутокъ нисколько не просочилось черезъ фильтръ. Стало быть, олеиновая кислота, будучи въ жидкомъ состояніи, черезъ фильтръ за промывными водами пройти не можетъ, для этого необходимо раздробленіе ея на мелкія частички, которыхъ не могъ бы задерживать фильтръ, необходимо условіе суспендированія ея, что и достигается механически струей воды. Повторяются ли тѣ же условія для суспендированія олеиновой кислоты при промываніи твердыхъ кислотъ по способу Паліенко въ колбѣ? По расплавленіи твердыхъ кислотъ въ колбѣ, Паліенко направляетъ на нихъ изъ промывалки струю холодной воды, причемъ твердыя кислоты застываютъ въ видѣ маленькихъ крупинокъ, и такой видъ твердыхъ кислотъ онъ считаетъ болѣе удобнымъ для отмытія отъ нихъ летучихъ кислотъ вслѣд-

ствіе большей поверхности соприкосновенія съ водой. Но такимъ способомъ промыванія онъ и не устраняетъ подобно Hehner'у условія для суспендированія олеиновой кислоты. И дѣйствительно, вода въ колбѣ, промывшая твердыя кислоты въ видѣ струи, получалась послѣ этого всегда нѣсколько мутной, причемъ послѣ слитія на фильтръ промывной воды, муть ея только отчасти задерживалась фильтромъ, такъ что фильтратъ получался съ опалесценціей. Такимъ образомъ и промываніе твердыхъ кислотъ по способу Паліенко не устраняло потери олеиновой кислоты.

Чѣмъ меньше твердыхъ кислотъ перейдутъ на фильтръ, тѣмъ фильтрація по словамъ Паліенко идетъ быстрѣе, и если на фильтрѣ соберется много мелкихъ частичекъ твердыхъ кислотъ, то фильтрація затрудняется и фильтръ приходится промывать горячей водой. При продолжительномъ промываніи твердыхъ кислотъ, что наблюдается при анализѣ масла съ значительнымъ содержаніемъ летучихъ кислотъ, дѣйствительно фильтрація вслѣдствіе засоренія фильтра значительно затрудняется. Спрашивается, чѣмъ обусловливается засореніе фильтра? Паліенко объясняетъ накопленіемъ значительнаго количества мелкихъ частичекъ твердыхъ кислотъ, которыя, прикасаясь къ фильтру, образуютъ слой, затрудняющій прохожденіе воды. Я не могу вполнѣ съ этимъ согласиться, и вотъ почему. Дѣло въ томъ, что во 1-хъ, мелкія частички твердыхъ кислотъ, попадающія на фильтръ, вмѣстѣ съ промывной водой постоянно плаваютъ на поверхности, къ стѣнкамъ фильтра прикасаются только немногія изъ нихъ и то не плотно, такъ какъ при поднятіи уровня воды въ фильтрѣ онѣ отстаютъ отъ стѣнокъ, постоянно плавая на поверхности воды; во 2-хъ, такъ какъ уровень воды въ фильтрѣ никогда не опускается ниже $^1/_3$ высоты фильтра, считая отъ основанія его, то очевидно, что $^2/_3$ поверхности фильтра совершенно свободны отъ мелкихъ частичекъ твердыхъ кислотъ; кромѣ того, мелкія частички даже въ мѣстахъ соприкосновенія съ стѣнками фильтра не могутъ служить препятствіемъ для

прохожденія воды, такъ какъ не образуютъ сплошного слоя, а имѣютъ между собою промежутки, черезъ которые можетъ свободно просачиваться вода.

Слѣдовательно, не въ присутствіи на фильтрѣ мелкихъ частичекъ твердыхъ кислотъ нужно искать источникъ засоренія фильтра. Такъ какъ при раздробленіи твердыхъ кислотъ во время промыванія ихъ въ колбѣ, какъ я уже сказалъ, является условіе для суспендированія олеиновой кислоты, то промывная вода въ колбѣ постоянно получается опалесцирующая, причемъ во время фильтраціи нѣкоторое количество суспендированныхъ частичекъ задерживается фильтромъ, такъ что фильтратъ хотя и получается съ опалесценціей, но степень ея меньше той, которая наблюдается въ промывной водѣ до ея фильтраціи. Чѣмъ больше пройдетъ черезъ фильтръ опалесцирующей промывной воды, тѣмъ больше задержится въ порахъ фильтра суспендированныхъ частичекъ и тѣмъ меньше такой фильтръ будетъ способенъ пропускать воду. Разъ поры фильтра будутъ заполнены мельчайшими частичками, является необходимость въ удаленіи ихъ, что и достигается промываніемъ фильтра горячей водой, такъ какъ подъ вліяніемъ тепла поры становятся шире, и изъ нихъ свободно начинаютъ вымываться застрявшія частички. Стало-быть, промываніемъ фильтра горячей водой мы достигаемъ удаленія мелкихъ частичекъ изъ поръ фильтра и даемъ возможность вновь проходить опалесцирующей промывной водѣ, пока снова не накопится въ порахъ фильтра достаточнаго количества суспендированныхъ мелкихъ частичекъ. Справедливость сказаннаго относительно заполненія поръ фильтра мелкими частичками подтверждается тѣмъ, что первыя капли (7—10) горячей воды, прошедшей черезъ засоренный фильтръ, молочнаго цвѣта, и очевидно, муть ихъ обусловливается вышедшими изъ поръ застрявшимя частичками. Предосторожность, принимаемая Паліенко при промываніи фильтра, и состоящая въ томъ, чтобы не дать стечь изъ фильтра всей горячей водѣ, а послѣ достаточнаго промыванія остудить

фильтръ прибавленіемъ холодной воды, по моему излишня, такъ какъ твердыя кислоты при этомъ, хотя и въ расплавленномъ видѣ, но тѣмъ не менѣе черезъ мокрый фильтръ пройти не могутъ. Итакъ, фильтръ, черезъ который проходитъ промывная вода, не задерживаетъ всѣхъ суспендированныхъ частичекъ олеиновой кислоты: фильтратъ получается также съ опалесценціей.

Теперь, остается рѣшить вопросъ, насколько велика потеря олеиновой кислоты послѣ полнаго отмытія летучихъ кислотъ отъ твердыхъ? Съ этой цѣлью мною были предприняты слѣдующіе опыты. Послѣ отмытія твердыхъ кислотъ отъ летучихъ и титрованія ихъ, спиртъ вновь отгонялся, мыло разрушалось соляной кислотой, полученныя твердыя кислоты подвергались вторичному промыванію и затѣмъ вторично титровались. Представляю результаты этихъ опытовъ.

Названіе масла и навѣска.	Число промыванй твердыхъ кислотъ для полнаго отдѣленія отъ нихъ летучихъ кислотъ.	Число кубич. сант. КНО пошедшихъ на насыщеніе твердыхъ кислотъ.	Тѣже твердыя кислоты промыты вторично, причемъ фильтръ ни разу не былъ промытъ.	Число промываній фильтра.	Число куб. сант. КНО, пошедшихъ на насыщеніе вторично промытыхъ твердыхъ кислотъ	Потеря.
Ярославское масло 1,1967 grm.	14 разъ	8,05	28 разъ		7,83	0,22.0,028563= 0,0628386: 1,1967= 5,25 mgrm. КНО.
Вологодское масло 2,0110 grm.	16 разъ	16,02	40 разъ		15,28	0,74.0,024224= 0,01792576:2,0110 = 8,91 mgrm.
Финляндское масло 2,0097 grm.	18 разъ	15,78	36 разъ		15,24	0,54.0,024514= 0,01323756:2,0097= 6,58 mgrm.
Ярославское масло 1,2983.	14 разъ	8,72	28 разъ	2 раза	8,37	0,35.0,028563= 0,0999705: 1,2983= 7;7 mgrm.
Вологодское масло 2,0244.	16 разъ	16,2	35 разъ	3 раза	15.32	0,88.0,024224= 0,02131712: 2,0244= 10,53 mgrm.
Финляндское масло 1,7765.	18 разъ	11,98	30 разъ	2 раза	11,42	0,56.0,0[illegible]8563= 0,01599528:1,7765= 9,0 mgrm.

Изъ приведенныхъ данныхъ видно, что при промываніи твердыхъ кислотъ часть ихъ теряется, причемъ потеря увеличивается при промываніи фильтра горячей водой.

Разбирая вопросъ о томъ, чѣмъ обусловливается опалесценція промывныхъ, я указалъ, какъ источникъ, олеиновую кислоту. Стало быть и уменьшеніе количества КНО, потребнаго для насыщенія вторично промытыхъ твердыхъ кислотъ, объясняется потерей нѣкоторой части олеиновой кислоты, ускользающей вмѣстѣ съ промывной водой. Съ цѣлью непосредственно опредѣлить потерю олеиновой кислоты было сдѣлано опредѣленіе іоднаго числа въ коровьемъ маслѣ (въ которомъ оно обусловливается присутствіемъ олеиновой кислоты) и въ полученныхъ изъ него твердыхъ кислотахъ. Я ограничусь здѣсь приведеніемъ полученныхъ анализомъ цыфръ, выражающихъ іодное число въ чистыхъ маслахъ и полученныхъ изъ нихъ твердыхъ кислотахъ, самыхъ же опытовъ приводить не буду, тахъ какъ ниже я приведу таблицу анализа опредѣленія іоднаго числа въ коровьихъ маслахъ и другихъ жирахъ.

Ярославское сливоч. масло.

Въ чистомъ маслѣ іодное число	41,38
въ твердыхъ кислотахъ	40,38
Разность. . .	1,0

Чтобы узнать, какому количеству миллиграм. КНО будетъ соотвѣтствовать полученная разница въ іодныхъ числахъ для чистаго масла и для полученныхъ изъ него твердыхъ кислотъ, слѣдуетъ опредѣлить сперва % содержаніе олеиновой кислоты въ маслѣ или другомъ жиръ, для чего іодное число жира умножается на коэффиціентъ 1,1102; затѣмъ опредѣляется, какое количество миллиграм. КНО соотвѣтствуетъ содержанію всей олеиновой кислоты въ 1 грм. жира.

Ярославское масло.

Іодное число чистаго масла	41,38
Іодное число твердыхъ кислотъ того же масла.	40,38
Разница . . .	1,0

Умноженіе іоднаго числа на коэффиціентъ 1,1102.	Количество олеиновой кислоты въ 100 grm. изслѣдуемаго масла.	Количество олеиновой кислоты въ 1 grm. изслѣдуемаго масла.	Разница между іодными числами чистаго масла и твердыхъ кислотъ того же масла.	Умноженіе іоднаго числа на коэффиціентъ 1,1102.	Количество олеиновой кислоты въ 100 grm. масла соотвѣтственно разницѣ въ іодныхъ числахъ.	Количество олеиновой кислоты въ 1 grm. масла соотвѣтственно разницѣ въ іодныхъ числахъ.
41,38.1,1102	45,928974	0,45928974	1,0	1,0.1,1102	1,1102	0,011102

На 1 grm масла. . 225,21 mgrm. КНО.
на 0,459 grm. Олеин. к. ... X.

$$X=\frac{225,21.0,459}{1}=103,37 \text{ mgr. КНО.}$$

На 0,459 grm.
олеин. к. . 103,37 mgr. КНО
» 0,011102 grm.
олеин. к. . . . X.

$$X=\frac{103,37.0,011102}{0,459}=2,5 \text{ mgr. КНО.}$$

Вологодское изъ подогрѣтыхъ сливокъ масло.

Іодное число чистаго масла 34,82
Іодное число твердыхъ кислотъ того же масла 33,55

Разница . . . 1,27

Умноженіе іоднаго числа на коэффиціентъ 1,1102.	Количество олеиновой кислоты въ 100 grm. изслѣдуемаго масла.	Количество олеиновой кислоты въ 1 grm. изслѣдуемаго масла.	Разница между іодными числами чистаго масла и твердыхъ кислотъ того же масла.	Умноженіе іоднаго числа на коэффиціентъ 1,1102.	Количество олеиновой кислоты въ 100 grm. масла соотвѣтственно разницѣ въ іодныхъ числахъ.	Количество олеиновой кислоты въ 1 grm. масла соотвѣтственно разницѣ въ іодныхъ числахъ.
34,82.1,1102	38,657164	0,38657164	1,27	1,27.1,1102	1,409954	0,01409954

На 1 grm.
масла . . . 231,0 mgrm. КНО:
» 0,387 grm.
олеин. к . . X.

$$X=\frac{231,0.0,387}{1}=89,397 \text{ mgr. КНО.}$$

На 0,387 grm.
олеин. к. . . 89,397 mgr. КНО.
» 0,0141 grm.
олеин. к. . . . X.

$$X=\frac{89,397.0,0141}{0,387}=3,25 \text{ mgr. КНО.}$$

Финляндское сливочное масло.

Іодное число чистаго масла 39,33
Іодное число твердыхъ кислотъ того же масла . 38,18

Разница . . . 1,15

Умноженіе іоднаго числа на коэффиціентъ 1,1102.	Количество олеиновой кислоты въ 100 grm. изслѣдуемаго жира.	Количество олеиновой кислоты въ 1 grm. изслѣдуемаго жира.	Разница между іодными числами чистаго масла и твердыхъ кислотъ того же масла.	Умноженіе іоднаго числа на коэффиціентъ 1,1102.	Количество олеиновой кислоты въ 100 grm. масла соотвѣтственно разницѣ въ іодныхъ числахъ.	Количество олеиновой кислоты въ 1 grm. масла соотвѣтственно разницѣ въ іодныхъ числахъ.
39,33.1,1102	43,664166	0,43664166	1,15	1,15.1,1102	1,27673	0,0127673

На 1 grm. масла . . . . 232,15 mgr. КНО » 0,436 grm. олеин. к. . . . X.	На 0,43 grm. олеин. к. . . . 101,23 mgr. КНО. » 0,0127673 X
$X = \frac{232{,}15 . 0{,}43}{1} = 101{,}227$ mgr. КНО	$X = \frac{101{,}23 . 0{,}01277}{0{,}436.} = 2{,}99$ mgr, КНО.

Такимъ образомъ, изъ приведенныхъ данныхъ видно, что потеря олеиновой кислоты при промываніи твердыхъ кислотъ происходитъ.

Кромѣ того для подтвержденія потери олеиновой кислоты были сдѣланы еще слѣдующіе опыты. Послѣ разложенія мыла соляной кислотой производилось промываніе твердыхъ кислотъ, причемъ промывная вода собиралась, затѣмъ выпаривалась при t^0 50^0—60^0 до 100 куб. сант., смѣшивалась съ 20 куб. сант. хлороформа и сильно встряхивалась въ продолженіе 2—3 минутъ, послѣ чего смѣси давалось отстаиваться, и когда получались рѣзко отдѣляющіеся другъ отъ друга два слоя— водный и хлороформный, первый сливался, въ хлороформномъ же дѣлалось качественное опредѣленіе на олеиновую кислоту, причемъ всегда можно было ясно констатировать по-

терю нѣкоторой части ртутно-іоднаго раствора, вступающей съ реакцію въ находившейся въ хлороформѣ олеиновой кислотой.

Итакъ, изъ вышесказаннаго видно, что промываніе твердыхъ кислотъ и по способу Паліенко не устраняетъ потери олеиновой кислоты; но несомнѣнно, что потеря олеиновой кислоты у Паліенко меньше, нежели у Hehner'а.

Такъ какъ способъ Паліенко для сужденія о количественномъ составѣ жира даетъ намъ двѣ величины: K и P, т. е. количество KHO, идущее на насыщеніе всѣхъ жирныхъ кислотъ и отдѣльно твердыхъ, то очевидно мы впадемъ въ ошибку, если не примемъ во вниманіе происходящей при промываніи твердыхъ кислотъ потери олеиновой кислоты; такъ какъ вполнѣ устранить ее нельзя, то остается при производствѣ анализовъ соблюдать идентичность условій съ цѣлью имѣть дѣло по возможности съ одной и той же величиной потери.

Считаю долгомъ указать на нѣкоторыя, повидимому мало имѣющія значеніе, обстоятельства, несоблюденіе которыхъ замѣтно сказывается на результатахъ анализовъ.

1) Такъ какъ титръ KHO довольно крѣпкій (полунормальный), то очень важно точно отсчитывать потраченное количество, для чего необходимо приливать его медленно и кромѣ того отсчитывать и сотыя доли куб. сантиметра.

2) Титрованіе производить по возможности при одной и той же t^0.

3) Взвѣшиванія какъ колбы, такъ и навѣсокъ жира, должны производиться до десятыхъ миллиграмма.

4) Колбы, въ которыя отвѣшивается изслѣдуемый жиръ, должны быть всегда комнатной t^0, т. е. t^0, при которой производится взвѣшиваніе.

5) При промываніи твердыхъ кислотъ фильтръ не слѣдуетъ промывать горячей водой, такъ какъ изъ вышесказаннаго было видно, что промываніе фильтра увеличиваетъ потерю олеиновой кислоты и дѣлаетъ ее неравномѣрной.

6) Брать для омыленія жира по возможности такія количества KHO, чтобы, послѣ омыленія не оставался большой излишекъ

его, такъ какъ съ приливаемой для нейтрализаціи излишка соляной кислотой образуется большой осадокъ хлористаго калія, затемняющій конецъ реакціи, что можетъ отразиться на точности анализа,

Анализы по способу Паліенко я производилъ съ тою разницей, что при омыленіи употреблялъ не змѣевикъ обратно поставленнаго холодильника, а большей величины холодильникъ Сокслета. Этимъ достигалось то удобство, что при образованіи въ началѣ омыленія большого количества паровъ не приходилось вынимать колбу изъ ванны, такъ какъ пары успѣвали охлаждаться и стекать обратно въ колбу.

IV.

Кромѣ животныхъ жировъ матеріаломъ для фальсификаціи коровьяго масла служатъ также растительныя масла. Цѣль прибавленія растительнаго масла та, чтобы понизить точку плавленія жировой смѣси и тѣмъ самымъ сдѣлать её по физическимъ свойствамъ болѣе похожей на коровье масло. Съ этой цѣлью въ Петербургѣ на заводѣ искусственнаго масла Марикса употребляется подсолнечное масло и арахидное. По этому желательно также имѣть средство и для открытія подмѣси къ коровьему маслу растительныхъ маслъ.

Такъ какъ растительныя масла содержатъ сравнительно большій % олеиновой кислоты, чѣмъ животные жиры, то этимъ и воспользовались для опредѣленія подмѣси растительныхъ маслъ. Съ этой цѣлью пользуются опредѣленіемъ такъ называемаго іоднаго числа, служащаго собственно для опредѣленія всѣхъ непредѣльныхъ кислотъ ряда $C^nH^{2n-2}O^2$ (олеиновой, льняномасляной, рициноловой и др.). Въ коровьемъ маслѣ и др. животныхъ жирахъ изъ непредѣльныхъ кислотъ находится только одна олеиновая кислота, тогда какъ въ растительныхъ маслахъ могутъ быть и другія непредѣльныя кислоты. Слѣдовательно, іодное число коровьяго масла и др. животныхъ жировъ будетъ отвѣчать содержанію только олеино-

вой кислоты, тогда какъ въ растительныхъ маслахъ оно будетъ отвѣчать содержанію всѣхъ вообще непредѣльныхъ кислотъ. Разница въ числѣ непредѣльныхъ кислотъ въ животныхъ жирахъ и растительныхъ маслахъ однако не имѣетъ значенія; важно лишь то, что іодное число въ животныхъ жирахъ гораздо меньше, чѣмъ въ растительныхъ маслахъ, и на этой разницѣ и основано опредѣленіе подмѣси послѣднихъ.

Для опредѣленія іоднаго числа Hübl предложилъ способъ, основанный на томъ, что спиртовый растворъ іода реагируетъ въ присутствіи хлорной ртути съ непредѣльными кислотами и ихъ глицеридами уже при обыкновенной температурѣ.

Для производства анализа по этому способу требуется: 1) спиртовый іодно-ртутный растворъ; 2) растворъ сѣрновато-тисто-натріевой соли; 3) растворъ іодистаго калія; 4) хлороформъ и 5) крахмальный клейстеръ. Іодно-ртутный растворъ приготовляется слѣдующимъ образомъ. Растворяютъ 25 грм. іода въ 1/2 литрѣ 95° спирта, свободнаго отъ сивушнаго масла; 30 грм. хлорной ртути растворяютъ отдѣльно также въ 1/2 литрѣ такого же спирта; затѣмъ оба раствора смѣшиваютъ. Титръ этой жидкости вначалѣ быстро мѣняется, а потому она можетъ быть употребляема лишь черезъ 6—12 часовъ. Для полученія постоянныхъ результатовъ важно, чтобы на каждые два атома іода растворъ содержалъ 1 частицу хлорной ртути. Титръ раствора устанавливается по раствору сѣрноватисто-натріевой соли и передъ каждымъ рядомъ опытовъ необходимо его провѣрить. Растворъ сѣрноватисто-натріевой соли—около 24 грм. на литръ—устанавливается по іоду по общепринятымъ правиламъ іодо-метрическаго анализа. Для раствора іодистаго калія берутъ одну часть соли на 10 частей воды. Крахмальный клейстеръ приготовляется однопроцентный.

Для опредѣленія іоднаго числа изслѣдуемый жиръ (0,2—0,4 растительнаго масла и 0,8—1 грм. коровьяго масла или сала) растворяютъ въ 10—15 куб. сант. хлороформа и приливаютъ іодно-ртутнаго раствора до тѣхъ поръ, пока не образуется сильнаго бураго окрашиванія, не исчезающаго въ тече-

ніе 2-хъ часовъ. Операція эта производится въ плотно закупориваемой стклянкѣ. По истеченіи этого времени прибавляютъ 10—15 куб. с. раствора іодистаго калія, взбалтываютъ, прибавляютъ 100 к. с. воды и приливаютъ, часто взбалтывая, растворъ сѣрноватистокислаго натра до тѣхъ поръ, пока водный и хлороформный слои будутъ только слабо окрашены. Тогда, прибавивъ немного крахмальнаго клейстера, заканчиваютъ титрованіе. Поглощенное количество іода, перечисленное на 100 грм. жира, и представляетъ іодное число.

Привожу таблицы, показывающія результаты, полученные при опредѣленіи іоднаго числа по изложенному способу въ коровьемъ маслѣ, говяжьемъ жирѣ, олеомаргаринѣ, подсолнечномъ и арахидномъ маслѣ.

Ярославское сливочное масло.

Въ 1 к. с. ртутно-іоднаго раствора . . . **0,014518 грм. іода.**
» 1 » » раствора $Na_2S_2O_3$ . . . . . . 0,765 к. с. ртутно-іодн. раств.

» 1 » » ртутно-іоднаго раствора . . . **0,0155745 грм. іода.**
» 1 » » раствора $Na_2S_2O_3$ . . . . . . 0,731 к. с. ртутно-іодн. раств.

1) 1,0030.

Іодно-ртутн. раствора 30,0 — (1,85.0,765) = 30,0 — 1,41525 = = 28,58475.0,014518 = 0,4149934005:1,0030 = 41,37.

2) 1,1022.

37,0 — (7,3.0,765) = 37,0 — 5,5845 = 31,4155.0,014518 = = 0,456090229:1,1022 = 41,38.

3) 1,0633.

33,0 — (6,5.0,731) = 33,0 — 4,7515 = 28,2485.0,0155745 = = 0,43995626325:1,0633 = 41,38.

Среднее: 41,38.

4) въ твердыхъ кислотахъ 1,3063.

40,0 — (4,8.0,765) = 40,0 — 3,672 = 36,328.0,014518 = = 0,527555084:1,3063 = 40,38.

Вологодское масло изъ подогрѣтыхъ сливокъ.

1) 1,1347.

30,0 — (6,38 . 0,731) = 30,0 — 4,66378 = 25,33622. 0,0155745 = 0,39459895839:1,1347 = 34,77.

2) 1,0202.

28,0—(4,68.0,765)=28,0—3,5802=24,4198.0,014518= = 0,3545266564:1,0202 = 34,79.

3) 1,1008.

30,0 — (4,99.0,8022) = 30,0—4,002978 = 25,997022. 0,014751 = 0,384182071522:1,1008 = 34,9.

Среднее: 34,82.

4) въ твердыхъ кислотахъ 1,7258.

41,0 — (5,0.0,765) = 41,0 — 3,825 = 37,175.0,0155745 = = 0,5789820375:1,7258 = 33,55.

Финляндское сливочное масло.

Въ 1 к. с. ртутно-іоднаго раствора . . . 0,014751 грм. іода.
» 1 » » раствора $Na_2S_2O_3$ . . . . . . 0,8022 к. с. ртутно-іодн. раств.

1) 1,0770.

30,0 — (3,83 . 0,731) = 30,0 — 2,79973 = 27,20027. 0,0155745 = 0,423630605115:1,0770 = 39,33.

2) 1,1323.

35,0 — (5,98.0,8022) = 35,0 — 4,797156 = 30,202844. 0,014751 = 0,445521151844:1,1323 = 39,35.

3) 1,0048.

30,0 — (4,12.0,8022) = 30,0 — 3,305064 = 26,694936. 0,014751 = 0,393777000936:1,0048 = 39,19.

Среднее: 39,29.

4) въ твердыхъ кислотахъ 1,1900.

35,0 — (5,23.0,8022) = 35,0 — 4,195506 = 30,804494. 0,014751 = 0,454397090994:1,1900 = 38,18.

Вологодское масло изъ холодныхъ сливокъ.

1) 1,0207.

25,0—(4,4.0,8022)=25,0—3,52968=21,47032.0,014751= = 0,31670869032:1,0207 = 31,02.

2) 1,1077.

28,0—(5,9.0,8022)=28,0—4,73298=23,26702.0,014751= = 0,34321181202:1,1077 = 30,98.

Среднее: 31,0.

Эстляндское сливочное масло.

1) 1,2008.

30,0 — (7,16.0,8022) = 30,0 — 5,743752 = 24,256248.
0,014751 = 0,357803914248:1,2008 = 30,0.

2) 1,0430.

25,0 — (4,53.0,8022) = 25,0 — 3,794406 = 21,205594.
0,014751 = 0,311803717094:1,0430 = 29,89.

Среднее: 29,95.

Олеомаргаринъ.

1) 1,1730.

35,0 — (13,6.0,5464) = 35,0 — 7,42574 = 27,57426.
0,0208547 = 0,575052920022:1,1730 = 49,02.

2) 1,0000.

30,0 — (11,7 . 0,5464) = 30,0 — 6,39288 = 23,60712.
0,0208547 = 0,492379467:1,0000 = 49,23.

3) 1,1202.

30,0—(6,2.0,5464)=30,0—3,38768=26,61232.0,0208547
= 0,554943567:1,1202 = 49,54.

Среднее: 49,26.

Говяжій жиръ.

Въ 1 к. с. ртутно-іоднаго раствора . . . 0,0208547 грм. іода.
» 1 » » раствора $Na_2S_2O_3$ . . . . . 0,5464 к. с. ртутно-іодн. раств.

1) 1,1042.

25,0 — (7,66.0,5464) = 25,0 — 4,24364 = 20,75636; 20,76.
0,0208547 = 0,432943572:1,1042 = 39,2.

2) 1,0440.

25,0 — (9,8.0,5464) = 25,0 — 5,35472 = 19,64528; 19,65.
0,0208547 = 0,409794855:1,0440 = 39,25.

3) 1,2030.

30,0 — (13,7 . 0,5464) = 30,0 — 7,48568 = 22,51432.
0,0208547 = 0,469529389304:1,2030 = 39,0.

Среднее: 39,15.

Арахидное масло (изъ земляныхъ орѣховъ — Arachis hypogaea).

Въ 1 к. с. ртутно-іоднаго раствора . . . 0,02333331 грм. іода.
» 1 » » раствора $Na_2S_2O_3$ . . . . . . 0,4884 к. с. ртутно-іодн. раств.

1) 0,2164.

20,0 — (23,85.0,4884) = 20,0 — 11,64834 = 8,35166.
0,02333331 = 0,1948718717946:0,2164 = 90,05.

2) 0,2033.

12,0—(8,5.0,4884)=12,0—4,1514=7,8486.0,02333331=
=0,18313381 6866:0,2033 = 90,07.

3) 0,2095.

13,0—(10,32.0,4884)=13,0 — 5,04=7,96.0,02333331=
=0,1857331476:0,2095 = 88,65.

Среднее: 89,59.

Подсолнечное масло.

1) 0,1997.

20,0 — (12,9.0,5464) = 20,0 — 7,04856 = 12,95144.
0.0208547 = 0,270098395768:0,1997 = 135,25.

2) 0,2100.

20,0 — (11,8.0,5464) = 20,0 — 6,44752 = 13,55248.
0,0208547 = 0,282632904656:0,2100 = 134,59.

3) 0,2218.

20,0 — (10,4.0,5464) = 20,0 — 5,68256 = 14,31744.
0,0208547 = 0,298585915968:0,2218 = 134,62.

Среднее: 134,82.

Изъ приведенныхъ таблицъ видно, что іодное число животныхъ жировъ гораздо меньше іоднаго числа растительныхъ маслъ. Однако колебанія іоднаго числа въ коровьихъ маслахъ и растительныхъ настолько велики, что на основаніи полученнаго для изслѣдуемаго жира іоднаго числа мы можемъ только приблизительно судить о примѣси растительнаго масла.

Выводы.

1) Изъ разобранныхъ мною способовъ ни однимъ нельзя точно опредѣлить процентъ подмѣси постороннихъ жировъ къ масламъ, что зависитъ не отъ погрѣшностей, присущихъ самимъ способамъ, а отъ значительнаго колебанія въ количественномъ составѣ маслъ.

2) Способомъ Hehner'a и Angell'a нельзя открыть до 50°/₀ подмѣси постороннихъ жировъ, а потому онъ и не можетъ имѣть примѣненія на практикѣ.

3) Способъ Рейхерта и его видоизмѣненіе Мейсля въ настоящее время могутъ считаться удовлетворительными для открытія подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу (ошибка можетъ достигать отъ 15°/₀ до 18°/₀).

4) Примѣненіе холодильника въ способѣ Рейхертъ-Мейсля при омыленіи жировъ и замѣнѣ употребляемаго Рейхертомъ и Мейслемъ спирта болѣе крѣпкимъ (95°) значительно сокращаетъ необходимое для анализа время, а также и упрощаетъ самый способъ, почему и заслуживаетъ предпочтенія.

5) Съ цѣлью полученія болѣе вѣрныхъ результатовъ по способу Рейхертъ-Мейсля дестиллатъ долженъ быть совершенно прозрачный, для чего передъ дестилляціей необходимо производить предварительное нагрѣваніе подвергаемаго перегону содержимаго до просвѣтленія его.

6) Примѣненіе въ способѣ Рейхерта холодильника во время омыленія жировъ и 95° спирта дѣлаетъ предложенное Мейслемъ видоизмѣненіе способа Рейхерта излишнимъ.

7) Способъ Паліенко не уменьшаетъ °/₀ погрѣшности при опредѣленіи подмѣси постороннихъ жировъ къ масламъ (до 19°/₀).

8) Полученіе коэффиціента омыленія жировъ по способу Паліенко можетъ считаться совершеннымъ, почему и заслуживаетъ предпочтенія передъ опредѣленіемъ его по предлагаемому Koettstorfer'омъ способу.

9) Количество КНО, получаемое Поліенко для насыщенія

твердыхъ кислотъ, не можетъ считаться величиной, эквивалентной содержанію твердыхъ кислотъ, такъ какъ при промываніи часть ихъ ускользаетъ съ промывной водой.

10) Опредѣленіе іоднаго числа можетъ только приблизительно указывать на подмѣсь растительныхъ маслъ.

Литература: Hehner и Angell. Chem. News 30 Butter, its analysis and adulterations. 2 edit. London. 1877.

Reichert. Zeitschr. f. anal. Chemie. 1879.

Sendtner. Archiv f. Hygiene. 1888.

Kottstorfer. Zeitschr. für anal. Chemie. 1879.

Raumer. Archiv für Hygiene. 1888.

Л. Медикусъ. «Судебно-медицинское изслѣдованіе пищевыхъ и вкусовыхъ средствъ». Переводъ подъ редакціей А. Доброславина. 1881 г.

Г. Д. Вахтель. «Руководство къ техническому анализу». Переводъ Н Тавилдарова. 1887 г.

П. Алексѣевъ. Органическая химія. 1884 г.

Меншуткинъ. Органическая химія.

Н. В. Прибылевъ. «Химическій составъ общеупотребительныхъ въ Россіи растительныхъ маслъ, сравнительная оцѣнка ихъ и причина порчи». 1883 г.

Паліенко. «О способахъ опредѣленія подмѣсей постороннихъ жировъ къ коровьему маслу». Диссертація. 1888 г.

П. Смоленскій. «Объ олеомаргаринѣ и искусственномъ маслѣ» 1889 г.

Сравнительная таблица всѣхъ способовъ, при чемъ результаты анализовъ выражены въ кубическихъ сантиметрахъ децинормальнаго раствора NaHO соотвѣтственно содержанію летучихъ кислотъ въ 2.5 грм. и 5 грм. изслѣдуемаго жира.

НАЗВАНІЕ МАСЛА.	По Рейхерту на 2,5 гр.	По Рейхерту съ примѣненіемъ холодильника.	Разница.	По Мейслю на 5 грм.	По Мейслю съ примѣненіемъ холодильника.	Разница.	По Паліенко на 2,5 грм.	По Паліенко на 2,5 грм. за вычетомъ убыли соотвѣтственно потери олеиновой кислоты.	Разница.	По Паліенко на 5 грм.	По Паліенко на 5 грм. за вычетомъ убыли соотвѣтственно потери олеиновой кислоты.	Разница.	Разница между Паліенко и Рейхертомъ.	Разница между Паліенко и Рейхертомъ съ холодильникомъ.	Разница между Паліенко и Мейслемъ.	Разница между Паліенко и Мейслемъ съ холодильникомъ.	Разница между Паліенко съ убылью и Рейхертомъ.	Разница между Паліенко съ убылью и Рейхертомъ съ холодильникомъ.	Разница между Паліенко съ убылью и Мейслемъ.	Разница между Паліенко съ убылью и Мейслемъ съ холодильникомъ.	Убыль въ миллиграммахъ соотвѣтсвенно потери олеиновой кислоты при промываніи твердыхъ кослотъ.	Число промываній твердыхъ кислотъ по Паліенко.
Ярославское сливочное	12,24	12,7	0,46	25,64	26,66	1,02	14,78	13,62	1,16	29,56	27,24	2,32	2,54	2,08	3,92	2,9	1,38	0,92	1,6	0,58	2,6	14
Вологодское изъ подогрѣтыхъ слив.	13,63	14,28	0,65	28,31	29,77	1,46	16,73	15,4	1,33	33,46	30,8	2,66	3,1	2,45	5,15	3,69	1,77	1,12	2,49	1,03	3,0	16
Вологодское изъ холодныхъ слив.	13,9	14,52	0,62	28,88	30,15	1,27	17,72	16,38	1,34	35,44	32,76	2,68	3,82	3,20	6,56	5,29	2,48	1,86	3,88	2,61	3,0	18
Финляндское сливочное	14,26	15,2	0,94	29,78	31,56	1,78	17,7	16,36	1,34	35,4	32,72	2,68	3,44	2,5	5,62	3,84	2,1	1,16	2,94	1,16	3,0	18
Финляндекое сметанное	14,0	14,8	0,8	29,22	30,79	1,57	17,33	16,0	1,33	34,66	32,0	2,66	3,33	2,53	5,44	3,87	2,0	1,2	2,78	1,21	3,0	18

НАЗВАНІЕ МАСЛА.	По Рейхерту на 2,5 грм.	По Рейхерту съ примѣненіемъ холодильника.	Разница.	По Мейслю на 5 грм.	По Мейслю съ примѣненіемъ холодильника.	Разница	По Пеліенко на 2,5 грм.	По Паліенко на 2,5 грм. за вычетомъ убыли соотвѣтственно потери олеиновой кислоты.	Разница.	По Паліенко на 5 грм.	По Паліенко на 5 грм. за вычетомъ убыли соотвѣтственно потери олеиновой кислоты.	Разница.	Разница между Паліенко и Рейхертомъ.	Разница между Паліенко и Рейхертомъ съ холодильникомъ.	Разница между Паліенко и Мейслемъ.	Разница между Паліенко и Мейслемъ съ холодильникомъ.	Разница между Паліенко съ убылью и Рейхертомъ.	Разница между Паліенко съ убылью и Рейхертомъ съ холодильникомъ.	Разница между Паліенко съ убылью и Мейслемъ.	Разница между Паліенко съ убылью и Мейслемъ съ холодильникомъ.	Убыль въ миллиграммахъ соотвѣтственно потери олеиновой кислоты при промываніи твердыхъ кислотъ по Паліенко.	Число промываній твердыхъ кислотъ по Паліенко.
Эстляндское сливочное	12,71	13,11	0,4	26,48	27,4	0,92	15,21	14,05	1,16	30,42	28,1	2,32	2,5	2,1	3,94	3,02	1,34	0,94	1,62	0,7	2,6	15
Новгородское сливочное	13,39	13,94	0,55	27,86	29,0	1,14	16,34	15,09	1,25	32,68	30,18	2,5	2,95	2,4	4,82	3,68	1,7	1,15	2,32	1,18	2,8	16
Новгородское сметанное	13,32	13,87	0,55	27,75	28,91	1,16	16,13	14,94	1,19	32,26	29,88	2,38	2,81	2,26	4,51	3,35	1,62	1,07	2,13	0,97	2,8	15
Тверское сметанное	13,65	14,32	0,67	28,4	29,66	1,26	16,79	15,54	1,25	33,58	31,08	2,5	3,14	2,47	5,18	3,92	1,89	1,22	2,68	1,42	2,8	16
Масло приготовленное мною лично. .	13,62	14,16	0,54	28,21	29,45	1,24	16,75	15,41	1,34	33,50	30,82	2,68	3,13	2,59	5,29	4,05	1,79	1,25	2,61	1,37	3,0	18
Масло Петербургской губ.	13,69	14,40	0,71	28,60	29,61	1,01	16,8	15,46	1,34	33,60	30,92	2,68	3,11	2,40	5,0	3,99	1,77	1,06	2,32	1,31	3,0	18
Олеомаргаринъ .	0,25	0,3	0,05	0,52	0,62	0,1	0,74	0,52	0,22	1,48	1,04	0,44	0,49	0,44	0,96	0,84	0,27	0,22	0,52	0,42	0,5	5
Говяжій жиръ . .	0,3	0,35	0,05	0,62	0,72	0,1	1,37	1,15	0,22	2,74	2,3	0,44	1,07	1,02	2,12	2,02	0,85	0,8	1,68	1,58	0,5	5

ПОЛОЖЕНІЯ.

1) Каломель, какъ купирующее болѣзнь средство при брюшномъ тифѣ.

2) Въ этіологіи крупознаго воспаленія легкихъ играетъ большое значеніе вліяніе сыраго холоднаго воздуха.

3) % заболѣванія и смертности въ войскахъ можетъ быть значительно пониженъ улучшеніемъ санитарныхъ условій казарменнаго быта.

4) Годичный срокъ обученія военныхъ санитаровъ при полкахъ недостаточенъ, тѣмъ болѣе, что санитары, находясь въ строю, иногда не могутъ вслѣдствіе служебныхъ обязанностей посѣщать лекціи.

5) Точно опредѣлить % подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу нельзя вслѣдствіе того, что главныя составныя части какъ жировъ, такъ и маслъ одни и тѣ же; разница только въ количественномъ отношеніи.

6) Для уменьшенія числа трахоматозныхъ больныхъ въ войскахъ въ числѣ другихъ мѣръ на первомъ планѣ должно стоять полное изолированіе нижнихъ чиновъ съ сухой трахомой.

Curriculum vitae.

Иванъ Θомичъ Кречевъ, изъ потомственныхъ дворянъ, православнаго вѣроисповѣданія, родился въ С.-Петербургѣ въ 1856 году. По окончаніи курса въ Керченской классической гимназіи въ 1876 году, поступилъ въ Императорскую Медико-Хирургическую Академію, гдѣ окончилъ курсъ со степенью лекаря въ 1881 году. Какъ степендіатъ Военнаго вѣдомства, опредѣленъ на службу въ 88-й пѣхотный Петровскій полкъ. Въ 1888 году прикомандированъ къ Военно-Медицинской Академіи для усовершенствованія въ медицинскихъ наукахъ.

Въ 1888—89 академическомъ году выдержалъ экзаменъ на степень доктора медицины.

Настоящую работу подъ заглавіемъ: «О сравненіи нѣкоторыхъ способовъ изслѣдованія подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу» представилъ для соисканія степени доктора медицины.

